

明 細 書

ガスバリア性積層体および包装体ならびにガスバリア性積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性積層体および包装体、ならびにガスバリア性積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 食品や様々な物品を包装するための包装材料には、ガスバリア性、特に酸素バリア性が要求されることが多い。これは、酸素等によって包装内容物が酸化劣化する等の影響を防ぐためである。特に食品の包装では、酸素が存在することによって微生物が繁殖し、内容物が腐敗するといった問題がある。このため、従来の包装材料では、酸素の透過を防ぐガスバリア層を設け、酸素等の透過を防止している。

[0003] このようなガスバリア層としては、たとえば、金属箔や金属または金属化合物の蒸着層を使用することができ、一般的には、アルミニウム箔、アルミニウム蒸着層、酸化ケイ素蒸着層、酸化アルミニウム蒸着層等が使用されている。しかし、アルミニウム箔やアルミニウム蒸着層といった金属層は、包装内容物が見えないこと、廃棄性に劣ること等の欠点がある。また、酸化ケイ素蒸着層や酸化アルミニウム蒸着層等の金属化合物層は、包装材の変形や落下、輸送時の衝撃などでガスバリア性が著しく低下するなどの欠点がある。

[0004] また、ガスバリア層として、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等の、ガスバリア性に優れたビニルアルコール系重合体からなる層が用いられることもある。これらのビニルアルコール系重合体からなる層は透明であり、廃棄面での問題も少ないという利点があるため、用途範囲が広まりつつある。

[0005] 上記ビニルアルコール系重合体は、分子中の水酸基同士が水素結合することによって結晶化してガスバリア性を発揮する。このため、従来のビニルアルコール系重合体は、乾燥した状態では高いガスバリア性を示すものの、水蒸気等の影響で吸湿した状態では、水素結合が弛み、ガスバリア性が低下する傾向がある。従って、ポリビ

ニルアルコール等のビニルアルコール系重合体では、高度なガスバリア性を高湿度下において発揮させることは難しい。

[0006] また、ガスバリア性材料として、金属アルコキシド(たとえばテトラメトキシシラン)の加水分解縮合物と高分子化合物とを含む材料が研究されている(たとえば特開2002-326303号公報、特開平7-118543号公報、特開2000-233478号公報)。

[0007] 近年、食品包装材料に内容物を充填した後に、熱水中に浸漬して殺菌処理を行うレトルト食品が増加している。このような状況の中で、内容物が充填された食品包装材料が落下した時の破袋強度、熱水中で殺菌したのちの酸素バリア性、消費者に届くまでの高湿度下での酸素バリア性など、レトルト食品用包装材料に要求される性能の水準は、さらに高くなっている。特に、湿度に依存せずに高い酸素バリア性を発現し、レトルト処理を施したのちでも高い酸素バリア性を発現し、且つ強度および透明性に優れた包装材料が求められているが、上記従来技術では、このような要求を十分に満足することができなかった。

発明の開示

[0008] このような状況に鑑み、本発明は、湿度に依存せずに高い酸素バリア性を発現し、レトルト処理を施したのちでも高い酸素バリア性を発現し、且つ強度および透明性に優れたガスバリア性積層体を提供することを目的の1つとする。また、本発明は、そのようなガスバリア性積層体を工業的に有利に製造できる方法を提供することを目的の1つとする。

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた。その結果、金属アルコキシドの加水分解縮合物と、カルボキシ基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体とを含む組成物からなる層をガスバリア層として有する積層体を、2価以上の金属イオンを含む溶液に浸漬して、該重合体中の上記した官能基を中和することによって、該組成物からなる層の特性が飛躍的に向上することを見出した。そして、さらに検討した結果、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明のガスバリア性積層体は、基材と、前記基材の少なくとも一方の面に積層された層とを含むガスバリア性積層体であって、前記層は、ハロゲン原子お

よびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物(L)の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体の中和物とを含む組成物からなり、前記少なくとも1つの官能基に含まれる—COO—基の少なくとも一部が2価以上の金属イオンで中和されていることを特徴とする。

[0011] また、本発明の包装体は、上記本発明のガスバリア性積層体を用いた包装体である。

[0012] また、ガスバリア性積層体を製造するための本発明の方法は、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物(L)の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体とを含む組成物からなる層を基材上に形成する第1の工程と、前記層を、2価以上の金属イオンを含む溶液に接触させる第2の工程とを含むことを特徴とする。

[0013] 本発明によれば、湿度に依存せずに高い酸素バリア性を発現し、レトルト処理を施したのちでも高い酸素バリア性を発現し、且つ強度および透明性に優れたガスバリア性積層体が得られる。本発明のガスバリア性積層体では、20℃85%RH雰囲気における酸素透過速度を $1.0\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下とすることが可能である。このガスバリア性積層体は、本発明の製造方法によって工業的に容易に製造できる。このガスバリア性積層体は、食品、医薬、医療器材、機械部品、衣料等の包装材料として有効に使用され、その中でも高湿条件下でのガスバリア性が要求されるような食品包装用途に特に有効に使用される。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の説明において特定の機能を発現する物質として具体的な化合物を例示する場合があるが、本発明はこれに限定されない。また、例示される材料は、特に記載がない限り、単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

[0015] (ガスバリア性積層体)

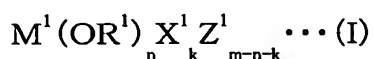
本発明のガスバリア性積層体は、基材と、基材の少なくとも一方の面に積層された

層とを含む。その層(以下、「ガスバリア層」という場合がある)は、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基(原子団)が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物(L)の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体の中和物とを含む組成物からなる。そして、上記少なくとも1つの官能基に含まれる —COO— 基の少なくとも一部は、2価以上の金属イオンで中和されている。換言すれば、上記少なくとも1つの官能基の少なくとも一部は、2価以上の金属イオンと塩を構成している。

[0016] (加水分解縮合物)

化合物(L)には、以下で説明する化合物(A)および／または化合物(B)の少なくとも1種を適用できる。以下、化合物(A)および化合物(B)について説明する。

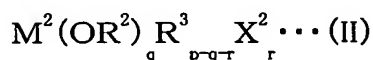
[0017] 化合物(A)は、次に示す化学式(I)で表される少なくとも1種の化合物である。



化学式(I)中、 M^1 は、Si、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Ga、Y、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、LaおよびNdから選択される原子を表す。 M^1 は、好ましくはSi、Al、TiまたはZrであり、特に好ましくはSiである。また、化学式(I)中、 R^1 はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基であり、好ましくは、メチル基またはエチル基である。また、化学式(I)中、 X^1 はハロゲン原子を表す。 X^1 が表すハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられるが、塩素原子が好ましい。また、化学式(I)中、 Z^1 は、カルボキシル基との反応性を有する官能基で置換されたアルキル基を表す。ここで、カルボキシル基との反応性を有する官能基としては、エポキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基、オキサゾリン基またはカルボジイミド基などが挙げられるが、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ウレイド基またはハロゲン原子が好ましく、たとえばエポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも1種である。このような官能基で置換されるアルキル基としては、前出のものを例示することができる。また、化学式(I)中、*m*は金属元素 M^1 の原子価と等しい。化学式(I)中、*n*は0～(*m*−1)の整数を表す。また、化学式(I)中、*k*は0～(*m*−1)の整数を表し、 $1 \leq n+k \leq (m-1)$ である。

[0018] 化合物(A)の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリクロロシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリクロロシラン、 γ -ブromoプロピルトリメトキシシラン、 γ -ブromoプロピルトリエトキシシラン、 γ -ブromoプロピルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリクロロシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリクロロシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリクロロシランなどが挙げられる。好ましい化合物(A)としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0019] また、化合物(B)は次の化学式(II)で表される少なくとも1種の化合物である。



化学式(II)中、 M^2 は、Si、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Ga、Y、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、LaおよびNdから選択される原子を表すが、好ましくはSi、Al、TiまたはZrであり、特に好ましくはSi、AlまたはTiである。また、化学式(II)中、 R^2 は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基などのアルキル基を表すが、好ましくは、メチル基またはエチル基である。また、化学式(II)中、 X^2 はハロゲン原子を表す。 X^2 が表すハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられるが塩素原子が好ましい。また、化学式(II)中、 R^3 は、アルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルケニル基を表す。 R^3 が表すアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -オクチル基などが挙げられる。また、 R^3 が表すアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、トリチル基などが挙げられる。また、 R^3 が表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基などが

挙げられる。また、 R^3 が表すアルケニル基としては、ビニル基、アリル基などが挙げられる。さらに、化学式(II)中、 p は金属元素 M^2 の原子価と等しい。化学式(II)中、 q は $0 \sim p$ の整数を表す。また、化学式(II)中、 r は $0 \sim p$ の整数を表し、 $1 \leq q+r \leq p$ である。

[0020] 化学式(I)および(II)において、 M^1 と M^2 とは同じであってもよいし異なってもよい。また、 R^1 と R^2 とは同じであってもよいし異なってもよい。

[0021] 化合物(B)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、クロロトリメトキシシラン、クロロリエトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジクロロジエトキシシラン、トリクロロメトキシシラン、トリクロロエトキシシラン等のシリコンアルコキシド；ビニルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン等のハロゲン化シラン；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン等のアルコキシチタン化合物；テトラクロロチタン等のハロゲン化チタン；トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、メチルジイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、ジエトキシアルミニウムクロリド等のアルコキシアルミニウム化合物；テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、メチルトリイソプロポキシジルコニウム等のアルコキシジルコニウム化合物等が挙げられる。

[0022] 本発明のガスバリア性積層体のガスバリア層を構成する組成物は、化合物(L)の加水分解縮合物を含む。化合物(L)が加水分解されることによって、化合物(L)のハロゲンおよびアルコキシ基の少なくとも一部が水酸基に置換される。さらに、その加水分解物が縮合することによって、金属元素が酸素を介して結合された化合物が形成される。この縮合が繰り返されると、実質的に金属酸化物とみなしうる化合物となる。ここで、この加水分解、縮合が起こるためには金属にハロゲン原子またはアルコキシ基が結合していることが重要であり、ハロゲン原子やアルコキシ基が結合していない場合、加水分解、縮合反応が起こらないか極めて緩慢であるため、本発明の効果を得ることは困難である。

[0023] ガスバリア層に含まれる、化合物(L)の加水分解縮合物は、以下で定義される縮合度Pが65ー99%であることが好ましく、70ー99%であることがより好ましく、75ー99%であることがさらに好ましい。化合物(L)の加水分解縮合物における縮合度P(%)は、以下のようにして算出されるものである。

[0024] 化合物(L)の1分子中のアルコキシ基とハロゲン原子の合計数をaとし、該化合物(L)の加水分解縮合物中、縮合したアルコキシ基とハロゲン原子の合計がi(個)である化合物(L)の割合が、全化合物(L)中の y_i (%)である時、iが1ーaの整数(1とaを含む)のそれぞれの値について $\{(i/a) \times y_i\}$ を算出し、それらを加算する。すなわち、縮合度P(%)は、以下の数式で定義される。

[0025] [数1]

$$P = \sum_{i=1}^a \{(i/a) \times y_i\}$$

[0026] 上記した y_i の値は、ガスバリア層中の化合物(L)の加水分解縮合物については固体のNMR(DD/MAS法)等によって測定することができる。

[0027] 該加水分解縮合物は、化合物(L)、化合物(L)が部分的に加水分解したもの、化合物(L)が完全に加水分解したもの、化合物(L)が部分的に加水分解、縮合したもの、化合物(L)が完全に加水分解しその一部が縮合したもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどを原料として、たとえば公知のゾルゲル法で用いられる手法で製造できる。これらの原料は、公知の方法で製造してもよいし、市販されているものを用いてもよい。特に限定はないが、たとえば2ー10個程度の分子が加水分解、縮合して得られる縮合物を、原料として用いることができる。具体的には、たとえば、テトラメトキシシランを加水分解、縮合させて、2ー10量体の線状縮合物としたものなどを原料として用いることができる。

[0028] ガスバリア層を構成する組成物における化合物(L)の加水分解縮合物において縮合される分子の数は、加水分解、縮合に際して使用する、水の量、触媒の種類や濃度、加水分解縮合を行う温度などによって制御できる。

[0029] 化合物(L)の加水分解縮合物の製造方法に特に限定はないが、ゾルゲル法の代

表的な一例では、上記した原料に水と酸とアルコールとを加えることによって、加水分解および縮合を行う。

[0030] 以下では、化合物(L)を金属アルコキシド(アルコキシ基が結合した金属を含む化合物)として説明する場合があるが、金属アルコキシドに代えて、ハロゲンが結合した金属を含む化合物を用いてもよい。

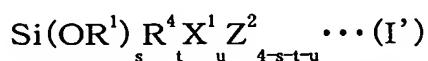
[0031] 化合物(L)は、上述したように、化合物(A)および／または化合物(B)の少なくとも1種とすることができる。化合物(L)が、化合物(A)のみを含むか、または化合物(A)と化合物(B)の両方を含む場合には、ガスバリア性積層体のガスバリア性が良好となるため、好ましい。そして、化合物(L)が、実質的に、化合物(A)と化合物(B)の両方からなり、さらに化合物(A)／化合物(B)のモル比が0.5／99.5〜40／60の範囲にあることがより好ましい。化合物(A)と化合物(B)とをこの比率で併用する場合には、ガスバリア性積層体のガスバリア性、引張り強伸度などの力学的物性、外観、取り扱い性などの性能が優れる。化合物(A)／化合物(B)のモル比は、3／97〜40／60の範囲であることがより好ましく、4／96〜30／70の範囲であることがさらに好ましい。

[0032] また、本発明の他の例では、化合物(L)の金属原子には、ハロゲン原子、メルカプト基および水酸基から選ばれる少なくとも1つの特性基を有する有機基がさらに結合していてもよい。以下、そのような有機基が結合している化合物(L)を化合物(L')という場合がある。この構成によれば、表面の外観が特に良好な積層体が得られる。

[0033] 化合物(L')の金属原子には、たとえば、ケイ素、スズ、チタンを用いることができる。なお、ケイ素原子は非金属元素に分類される場合もあるが、この明細書では金属元素として扱う。この中でも、反応がコントロールしやすく安定な製品が得られ且つ入手が容易という点で、ケイ素原子が好ましい。ケイ素原子には、ハロゲン原子、メルカプト基および水酸基から選ばれる少なくとも1つの特性基を有する有機基と、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基とが結合している。本発明の効果が得られる限り、ケイ素原子には他の置換基が結合していてもよい。そのような他の置換基としては、たとえば、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基およびアミノ基が挙げられる。ケイ素原子を含む化合物(L')とし

ては、たとえば、以下の式(I')で表される化合物や、アリル(クロロプロピル)ジクロロシラン、ビス(クロロメチルジメチルシロキシ)ベンゼン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)グルコンアミド、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4-ヒドロキシブチルアミドが挙げられる。

- [0034] 化合物(L')は、以下の化学式(I')で表される少なくとも1種の化合物(A')を含んでもよい。



[化学式(I')中、R¹およびR⁴はそれぞれ独立にアルキル基を表す。X¹はハロゲンを表す。Z²はハロゲン原子、メルカプト基および水酸基から選ばれる少なくとも1つの特性基を有する有機基を表す。sは0-3の整数を表す。tは0-2の整数を表す。uは0-3の整数を表す。1 ≤ s + u ≤ 3である。1 ≤ s + t + u ≤ 3である。]

R¹およびR⁴は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基であり、好ましくは、メチル基またはエチル基である。X¹が表すハロゲンとしては、例えば、塩素、臭素およびヨウ素などが挙げられ、好ましくは塩素である。

- [0035] 有機基Z²は、ハロゲン原子、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基、および水酸基から選ばれる少なくとも1つの特性基で置換された炭化水素基(炭素数がたとえば1-5程度)であってもよい。このような有機基としては、たとえば、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロエチルメチル基、またはこれらのクロロ基を、ブロモ基、ヨウ素基、フッ素基、メルカプト基または水酸基に変更した有機基が挙げられる。また、有機基Z²は、ハロゲン原子、メルカプト基および水酸基から選ばれる少なくとも1つの特性基と、アミド構造とを有する有機基であってもよい。

- [0036] 式(I')においてtが1または2である化合物(A')の具体例としては、たとえば、クロロメチルメチルジメトキシシラン、クロロメチルジメチルメトキシシラン、2-クロロエチルメチルジメトキシシラン、2-クロロエチルジメチルメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルジメチルメトキシシラン、メルカプトメチルメチルジメトキシシラン、メルカプトメチルジメチルメトキシシラン、2-メルカプトエチルメチルジメトキシシラン、2-メルカプトエチルジメチルメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメ

チルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、ビス(クロロメチル)メチルクロシランが挙げられる。また、これらの化合物のメトキシ基の部分で、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基といったアルコキシ基や塩素基とした化合物を用いてもよい。

式(I')においてtが0である化合物(A')の具体例としては、たとえば、クロロメチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、2-クロロプロピルトリメトキシシラン、4-クロロブチルトリメトキシシラン、5-クロロペンチルトリメトキシシラン、6-クロロヘキシルトリメトキシシラン、(ジクロロメチル)ジメトキシシラン、(ジクロロエチル)ジメトキシシラン、(ジクロロプロピル)ジメトキシシラン、(トリクロロメチル)メトキシシラン、(トリクロロエチル)メトキシシラン、(トリクロロプロピル)メトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、4-メルカプトブチルトリメトキシシラン、5-メルカプトペンチルトリメトキシシラン、6-メルカプトヘキシルトリメトキシシラン、(ジメルカプトメチル)ジメトキシシラン、(ジメルカプトエチル)ジメトキシシラン、(ジメルカプトプロピル)ジメトキシシラン、(トリメルカプトメチル)メトキシシラン、(トリメルカプトエチル)メトキシシラン、(トリメルカプトプロピル)メトキシシラン、フルオロメチルトリメトキシシラン、2-フルオロエチルトリメトキシシラン、3-フルオロプロピルトリメトキシシラン、ブromoメチルトリメトキシシラン、2-ブromoエチルトリメトキシシラン、3-ブromoプロピルトリメトキシシラン、ヨードメチルトリメトキシシラン、2-ヨードエチルトリメトキシシラン、3-ヨードプロピルトリメトキシシラン、(クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン、(クロロメチル)フェニルエチルトリメトキシシラン、1-クロロエチルトリメトキシシラン、2-(クロロメチル)アリルトリメトキシシラン、(3-クロロシクロヘキシル)トリメトキシシラン、(4-クロロシクロヘキシル)トリメトキシシラン、(メルカプトメチル)フェニルトリメトキシシラン、(メルカプトメチル)フェニルエチルトリメトキシシラン、1-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-(メルカプトメチル)アリルトリメトキシシラン、(3-メルカプトシクロヘキシル)トリメトキシシラン、(4-メルカプトシクロヘキシル)トリメトキシシラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)グルコンアミド、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4-ヒドロキシブチルアミドが挙げられる。また、こ

これらの化合物のメキシ基の部分、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基といったアルコキシ基や塩素基とした化合物を用いてもよい。

[0037] 化合物(L')は、クロロメチルトリメキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリクロシラン、2-クロロエチルトリメキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリクロシラン、3-クロロプロピルトリメキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロシラン、メルカプトメチルトリメキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリクロシラン、2-メルカプトエチルトリメキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリクロシラン、3-メルカプトプロピルトリメキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリクロシラン、(クロロメチル)フェニルトリメキシシラン、(クロロメチル)フェニルトリエトキシシラン、(クロロメチル)フェニルトリクロシラン、(クロロメチル)フェニルエチルトリメキシシラン、(クロロメチル)フェニルエチルトリエトキシシラン、(クロロメチル)フェニルエチルトリクロシラン、(メルカプトメチル)フェニルトリメキシシラン、(メルカプトメチル)フェニルトリエトキシシラン、(メルカプトメチル)フェニルトリクロシラン、(メルカプトメチル)フェニルエチルトリメキシシラン、(メルカプトメチル)フェニルエチルトリエトキシシラン、(メルカプトメチル)フェニルエチルトリクロシラン、ヒドロキシメチルトリメキシシラン、ヒドロキシエチルトリメキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメキシシラン、*N*-(ヒドロキシエチル)-*N*-メチルアミノプロピルトリメキシシラン、*N*-(3-トリエトキシシリルプロピル)グルコンアミド、および*N*-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4-ヒドロキシブチルアミドから選ばれ、少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。

[0038] これらの中でも、化合物(L')は、クロロメチルトリアルコキシシラン、クロロメチルトリクロシラン、2-クロロエチルトリアルコキシシラン、2-クロロエチルトリクロシラン、3-クロロプロピルトリアルコキシシラン、3-クロロプロピルトリクロシラン、メルカプトメチルトリアルコキシシラン、メルカプトメチルトリクロシラン、2-メルカプトエチルトリアルコキシシラン、2-メルカプトエチルトリクロシラン、3-メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、3-メルカプトプロピルトリクロシラン、*N*-(3-トリアルコキシシリルプロピル)

ル)グルコンアミド、N-(3-トリアルコキシシリルプロピル)-4-ヒドロキシブチルアミドから選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。これらの化合物を用いることによって、透明性に優れるガスバリア性積層体が得られる。特に好ましい化合物(L')としては、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランが挙げられる。化合物(L')としてこれらの化合物を用いることによって、ガスバリア性と透明性が共に優れるガスバリア性積層体が得られる。本発明によれば、ヘイズ値が3%以下であり透明性に優れたガスバリア性積層体を得ることが可能である。

[0039] これらの化合物(L')は、市販されているものを用いてもよいし、公知の方法で合成してもよい。

[0040] 化合物(L')を用いたガスバリア性積層体では、20°C85%RH雰囲気における酸素透過速度を $1.0 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下とすることが可能である。また、上記他の例のガスバリア性積層体では、ヘイズ値を3%以下とすることが可能である。

[0041] 上記他の例では、化合物(L)は、化合物(A')に加えて、上述した化学式(II)で表される少なくとも1種の化合物(B)をさらに含んでもよい。なお、化学式(I')および(II)において、 R^1 と R^2 とは同じであってもよいし異なってもよい。

[0042] 化合物(L)が化合物(A')と化合物(B)とを含む場合、化合物(A')／化合物(B)のモル比は、0.1／99.9～40／60の範囲にあることが好ましく、0.5／99.5～30／70の範囲にあることがより好ましく、1／99～20／80の範囲(たとえば5／95～20／80)にあることが最も好ましい。化合物(A')と化合物(B)とをこの比率で併用することによって、ガスバリア性、引張り強伸度などの力学的物性、外観、取り扱い性などの性能が優れるガスバリア性積層体が得られる。

[0043] (カルボン酸含有重合体)

ガスバリア層を構成する組成物は、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体の中和物を含む。該組成物における、重合体の中和物の含有率は、特に限定はなく、たとえば25重量%～95重量

%の範囲とすることができる。この重合体の中和物は、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含む重合体(以下、「カルボン酸含有重合体」という場合がある)に対して、上記少なくとも1つの官能基の少なくとも一部を2価以上の金属イオンで中和することによって得られる重合体である。カルボン酸含有重合体は、重合体1分子中に、2個以上のカルボキシル基または1個以上のカルボン酸無水物基を有する。具体的には、アクリル酸単位、メタクリル酸単位、マレイン酸単位、イタコン酸単位などの、カルボキシル基を1個以上有する構造単位を重合体1分子中に2個以上含有する重合体を用いることができる。また、無水マレイン酸単位や無水フタル酸単位などのカルボン酸無水物の構造を有する構造単位を含有する重合体を用いることもできる。カルボキシル基を1個以上有する構造単位および/またはカルボン酸無水物の構造を有する構造単位(以下、両者をまとめてカルボン酸含有単位(C)と略記する場合がある)は、1種類でもよいし、2種類以上含まれていてもよい。

[0044] また、カルボン酸含有重合体の全構造単位に占めるカルボン酸含有単位(C)の含有率を10モル%以上とすることによって、高湿度下でのガスバリア性が良好なガスバリア性積層体が得られる。この含有率は、20モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましく、70モル%以上であることが特に好ましい。なお、カルボン酸含有重合体が、カルボキシル基を1個以上含有する構造単位と、カルボン酸無水物の構造を有する構造単位の両方を含む場合、両者の合計が上記の範囲であればよい。

[0045] カルボン酸含有重合体が含有していてもよい、カルボン酸含有単位(C)以外の他の構造単位は、特に限定されないが、アクリル酸メチル単位、メタクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位、メタクリル酸エチル単位、アクリル酸ブチル単位、メタクリル酸ブチル単位等の(メタ)アクリル酸エステル類から誘導される構造単位;ギ酸ビニル単位、酢酸ビニル単位などのビニルエステル類から誘導される構造単位;スチレン単位、p-スチレンスルホン酸単位;エチレン単位、プロピレン単位、イソブチレン単位などのオレフィン類から誘導される構造単位などから選ばれる1種類以上の構造単位を挙げることができる。カルボン酸含有重合体が、2種以上の構造単位を含有する場合

、該カルボン酸含有重合体は、交互共重合体の形態、ランダム共重合体の形態、ブロック共重合体の形態、さらにはテーパー型の共重合体の形態のいずれであってもよい。

- [0046] カルボン酸含有重合体の好ましい例としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ(アクリル酸／メタクリル酸)を挙げることができる。カルボン酸含有重合体は、1種類であってもよいし、2種類以上の重合体の混合物であってもよい。たとえば、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種の重合体を用いてもよい。また、上記した他の構造単位を含有する場合の具体例としては、エチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、イソブチレンー無水マレイン酸交互共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体のケン化物などが挙げられる。
- [0047] カルボン酸含有重合体の分子量は特に制限されないが、得られるガスバリア性積層体のガスバリア性が優れる点、および落下衝撃強さなどの力学的物性が優れる点から、数平均分子量が5,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましく、20,000以上であることがさらに好ましい。カルボン酸含有重合体の分子量の上限は特に制限がないが、一般的には1,500,000以下である。
- [0048] また、カルボン酸含有重合体の分子量分布も特に制限されるものではないが、ガスバリア性積層体のヘイズなどの表面外観、および後述する溶液(S)の貯蔵安定性などが良好となる観点から、カルボン酸含有重合体の重量平均分子量／数平均分子量の比で表される分子量分布は1〜6の範囲であることが好ましく、1〜5の範囲であることがより好ましく、1〜4の範囲であることがさらに好ましい。
- [0049] 本発明のガスバリア性積層体のガスバリア層を構成する重合体は、カルボン酸含有重合体のカルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基(以下、官能基(F)という場合がある)の少なくとも一部を2価以上の金属イオンで中和して得られる。換言すれば、この重合体は、2価以上の金属イオンで中和されたカルボキシル基を含む。
- [0050] ガスバリア層を構成する重合体は、官能基(F)に含まれる—COO—基のたとえば10モル%以上(たとえば15モル%以上)が、2価以上の金属イオンで中和されている。

なお、カルボン酸無水物基は、 —COO— 基を2つ含んでいるとみなす。すなわち、aモルのカルボキシル基とbモルのカルボン酸無水物基とが存在する場合、それに含まれる —COO— 基は、全体で $(a+2b)$ モルである。官能基(F)に含まれる —COO— 基のうち、2価以上の金属イオンで中和されている割合は、好ましくは20モル%以上であり、より好ましくは30モル%以上であり、さらに好ましくは40モル%以上であり、特に好ましくは50モル%以上(たとえば60モル%以上)である。官能基(F)に含まれる —COO— 基のうち、2価以上の金属イオンで中和されている割合の上限は、特に制限はないが、たとえば、95モル%以下とすることができる。カルボン酸含有重合体中のカルボキシル基および/またはカルボン酸無水物基が2価以上の金属イオンで中和されることによって、本発明のガスバリア性積層体は、乾燥条件下および高湿条件下の双方において、良好なガスバリア性を示す。

[0051] 官能基(F)の中和度(イオン化度)は、ガスバリア性積層体の赤外吸収スペクトルをATR(全反射測定)法で測定するか、または、ガスバリア性積層体からガスバリア層をかきとり、その赤外吸収スペクトルをKBr法で測定することによって求めることができる。中和前(イオン化前)のカルボキシル基またはカルボン酸無水物基の C=O 伸縮振動に帰属されるピークは 1600cm^{-1} ～ 1850cm^{-1} の範囲に観察され、中和(イオン化)された後のカルボキシル基の C=O 伸縮振動は 1500cm^{-1} ～ 1600cm^{-1} の範囲に観察されるため、赤外吸収スペクトルにおいて両者を分離して評価することができる。具体的には、それぞれの範囲における最大の吸光度からその比を求め、予め作成した検量線を用いてガスバリア性積層体におけるガスバリア層を構成する重合体のイオン化度を算出することができる。なお、検量線は、中和度が異なる複数の標準サンプルについて赤外吸収スペクトルを測定することによって作成できる。

[0052] 官能基(F)を中和する金属イオンは2価以上であることが重要である。官能基(F)が未中和または後述する1価のイオンのみによって中和されている場合には、良好なガスバリア性を有する積層体が得られない。ただし、2価以上の金属イオンに加えて少量の1価のイオン(陽イオン)で官能基(F)が中和されている場合には、ガスバリア性積層体のヘイズが低減して表面の外観が良好となる。このように、本発明は、カルボン酸含有重合体の官能基(F)が2価以上の金属イオンと1価のイオンとの双方で

中和される場合を含む。2価以上の金属イオンとしては、たとえば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、2価の鉄イオン、3価の鉄イオン、亜鉛イオン、2価の銅イオン、鉛イオン、2価の水銀イオン、バリウムイオン、ニッケルイオン、ジルコニウムイオン、アルミニウムイオン、チタンイオンなどを挙げることができる。たとえば、2価以上の金属イオンとして、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、バリウムイオンおよび亜鉛イオンから選ばれる少なくとも1つのイオンを用いてもよい。

[0053] 本発明においては、カルボン酸含有重合体の官能基(F) (カルボキシル基および／またはカルボン酸無水物)に含まれる —COO— 基の0.1〜10モル%が、1価のイオンで中和されていることが好ましい。ただし、1価のイオンによる中和度が高い場合には、ガスバリア性積層体のガスバリア性が低下する。1価イオンによる官能基(F)の中和度は、0.5〜5モル%の範囲であることがより好ましく、0.7〜3モル%の範囲であることがさらに好ましい。1価のイオンとしては、たとえば、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンなどが挙げられ、アンモニウムイオンが好ましい。

[0054] (無機成分など)

ガスバリア層を構成する組成物中の無機成分の含有率は、5〜50重量%の範囲であることが、ガスバリア性積層体のガスバリア性が良好となる観点から好ましい。この含有率は、より好ましくは10〜45重量%の範囲であり、さらに好ましくは15〜40重量%、さらに好ましくは25〜40重量%の範囲である。組成物中の無機成分の含有率は、該組成物を調製する際に使用する原料の重量から算出することができる。すなわち、化合物(L)、化合物(L)が部分的に加水分解したもの、化合物(L)が完全に加水分解したもの、化合物(L)が部分的に加水分解縮合したもの、化合物(L)が完全に加水分解し、その一部が縮合したもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどが完全に加水分解・縮合して金属酸化物になったと仮定し、その金属酸化物の重量を算出する。そして算出された金属酸化物の重量を組成物中の無機成分の重量とみなして、無機成分の含有率を算出する。なお、後述するような金属塩、金属錯体、金属酸化物などの無機添加物を加える場合は、加えた無機添加物の重量を、そのまま無機成分の重量に合算する。金属酸化物の重量の算出をより具体的に説明すると、

化学式(I)で示される化合物(A)が完全に加水分解、縮合したときには、組成式が、 $M^1O_{(n+k)/2}Z^1_{m-n-k}$ で表される化合物となる。この化合物のうち $M^1O_{(n+k)/2}$ の部分が金属酸化物である。 Z^1 については、無機成分に含めず有機成分であるとみなす。また、化学式(II)で示される化合物(B)が完全に加水分解、縮合したときには、組成式が、 $M^2O_{(q+r)/2}R^3_{p-q-r}$ で表される化合物になる。このうち、 $M^2O_{(q+r)/2}$ の部分が金属酸化物である。この金属酸化物の重量を、第一の工程までに加えた全ての成分から、溶剤、上述した化合物(L)が金属酸化物に変化する過程で発生する化合物など、の揮発成分を除いた成分の重量で、割った値を100倍した値が、ここでいう無機成分の含有率(%)である。

[0055] また、ガスバリア層を構成する組成物は、所望により、本発明の効果を損なわない範囲内において、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩のような無機酸金属塩；シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、ステアリン酸塩のような有機酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナートのようなアセチルアセトナート金属錯体、チタノセンなどのシクロペンタジエニル金属錯体、シアノ金属錯体等の金属錯体；層状粘土化合物、架橋剤、ポリアルコール類またはそれ以外的高分子化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等を含有していてもよい。また、ガスバリア層を構成する組成物は、上記金属アルコキシドを湿式で加水分解、縮合して製造した金属酸化物の微粉末；金属アルコキシドを乾式で加水分解、縮合又は燃焼して調製した金属酸化物の微粉末；水ガラスから調製したシリカ微粉末などを含有していてもよい。

[0056] 本発明のガスバリア性積層体におけるガスバリア層を構成する組成物に、ポリアルコール類を含有させることによって、ガスバリア性積層体の表面外観が良好となる。より具体的には、ポリアルコール類を含有させることによって、ガスバリア性積層体の製造時に、ガスバリア層にクラックが発生しにくくなり、表面外観が良好なガスバリア性積層体が得られる。

[0057] 本発明に用いるそのようなポリアルコール類とは、分子内に少なくとも2個以上の水酸基を有する化合物であって、低分子量の化合物から高分子量の化合物までを包含する。好ましくは、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分けん化物、エチレ

ン-ビニルアルコール共重合体、ポリエチレングリコール、ポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、でんぷんなどの多糖類、でんぷんなどの多糖類から誘導される多糖類誘導体などの高分子量化合物である。

- [0058] 上記したポリアルコール類の使用量は、カルボン酸含有重合体／ポリアルコール類の重量比が10／90～99.5／0.5の範囲であることが好ましい。該重量比は、より好ましくは30／70～99／1、さらに好ましくは50／50～99／1、最も好ましくは70／30～98／2の範囲である。
- [0059] 本発明のガスバリア性積層体では、基材の少なくとも一方の面に、上記した化合物(L)の加水分解縮合物とカルボキシル基含有重合体の中和物とを含む組成物からなるガスバリア層が形成される。このガスバリア層は、基材の一方の面のみに形成されていてもよいし、両方の面に形成されてもよい。基材の両方の面にガスバリア層を形成した積層体は、他のフィルムを貼り合わせるなどの後加工がしやすいという利点がある。
- [0060] ガスバリア層の厚さは特に制限されないが、0.1 μm ～100 μm の範囲にあることが好ましい。0.1 μm よりも薄い場合には、ガスバリア性積層体のガスバリア性が不十分となる場合がある。また、100 μm よりも厚い場合には、ガスバリア性積層体の加工時、運搬時、使用時にガスバリア層にクラックが入り易くなる場合がある。ガスバリア層の厚さは、0.1 μm ～50 μm の範囲であることがより好ましく、0.1 μm ～20 μm の範囲であることがさらに好ましい。
- [0061] 本発明のガスバリア性積層体を構成する基材としては、様々な材料からなる基材を用いることができる。たとえば、熱可塑性樹脂フィルムや熱硬化性樹脂フィルムといったフィルム；布帛や紙類等の繊維集合体；木材；金属酸化物や金属などからなる所定形状のフィルムを用いることができる。中でも熱可塑性樹脂フィルムは、食品包装材料に用いられるガスバリア性積層体の基材として特に有用である。また、基材は紙層を含んでもよい。紙層を含む基材を用いることによって、紙容器用の積層体が得られる。なお、基材は複数の材料からなる多層構成のものであってもよい。
- [0062] 熱可塑性樹脂フィルムとしては、たとえば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリ

ブチレンテレフタレートやこれらの共重合体などのポリエステル系樹脂;ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド系樹脂;ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリアリレート、再生セルロース、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アイオノマー樹脂等を成形加工したフィルムを挙げることができる。食品包装材料に用いられる積層体の基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6、またはナイロン66からなるフィルムが好ましい。

[0063] また、本発明の積層体は、基材とガスバリア層との間に配置された接着層(T)をさらに含んでもよい。この構成によれば、基材とガスバリア層との接着性を高めることができる。接着性樹脂からなる接着層(T)は、基材の表面を公知のアンカーコーティング剤で処理するか、基材の表面に公知の接着剤を塗布することで形成できる。様々な接着性樹脂について検討した結果、ウレタン結合を含有し、窒素原子(ウレタン結合の窒素原子)が樹脂全体に占める割合が0.5〜12重量%の範囲である接着性樹脂が好ましいことを見出した。そのような接着性樹脂を用いることによって、基材とガスバリア層との接着性を特に高めることができる。基材とガスバリア層とを接着層(T)を介して強く接着することによって、本発明のガスバリア性積層体に対して印刷やラミネートなどの加工を施す際に、ガスバリア性や外観が悪化することを抑制できる。接着性樹脂に含まれる窒素原子(ウレタン結合の窒素原子)の含有率として2〜11重量%の範囲であることがより好ましく、3〜8重量%の範囲であることがさらに好ましい。

[0064] ウレタン結合を含有する接着性樹脂としては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを混合し反応させる二液反応型ポリウレタン系接着剤が好ましい。

[0065] ポリイソシアネート成分としては、ポリウレタンの製造に通常用いられるポリイソシアネート成分が用いられ、例えば、ポリイソシアネート単量体およびその誘導体などが用いられる。

[0066] ポリイソシアネート単量体としては、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートを用いてもよい。また、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ま

たは1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物などの脂環族ジイソシアネートを用いてもよい。また、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、1, 3-または1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼンもしくはその混合物などの芳香脂肪族ジイソシアネートを用いてもよい。また、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートなどを用いてもよい。

[0067] また、ポリイソシアネート単量体の誘導体としては、上記のポリイソシアネート単量体の二量体や三量体などのポリイソシアネートの多量体を用いてもよい。また、上記のポリイソシアネート単量体と、水、ポリオール、または炭酸ガスとの反応によってそれぞれ得られる、ビウレット変性体、アロファネート変性体、またはオキサジアジントリオン変性体などのポリイソシアネートの変性体を用いてもよい。また、上記のポリイソシアネート単量体と、ポリオールおよび／またはポリアミンとの反応によって得られるポリオール付加体および／またはポリアミン付加体などが用いられる。

[0068] これらのポリイソシアネート成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。好ましくは、ポリイソシアネート単量体の誘導体が用いられる。

[0069] 上記のポリオール成分としては、ポリエステルポリオールが好ましく用いられる。ポリエステルポリオールは、エステルユニットを含んでいる。エステルユニットは、エステル結合を含むユニットであって、多塩基酸および／またはそのアルキルエステルと、ポリオールとの反応によって形成される。

[0070] 多塩基酸に特に限定はないが、好ましくは、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸および／またはそのアルキルエステル、グルタル酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸などの、脂肪族ジカルボン酸およびダイマー酸が用いられる。また、多塩基酸のアルキルエステルに特に限定はないが、好ましくは、上記多塩基酸のアルキルエステルが用いられる。

- [0071] ポリオールとしては、好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 9-ノナンジオール、シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、2-メチル-1, 8-オクタンジオールなどのグリコールが用いられる。また、グリセリンやトリメチロールプロパンなどのトリオールも好ましく用いられる。また、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸などのジメチロールアルカン酸も好ましく用いられる。
- [0072] ポリエステルポリオールは、上記のポリエステルユニットが含まれる限り、特に制限されない。ポリエステルポリオールは、公知の方法によって合成することができる。すなわち、ポリエステルポリオールは、多塩基酸および／またはそのアルキルエステルと、ポリオールとを、不活性ガス雰囲気下において、160〜250℃で反応させることによって得られる。
- [0073] ポリオール成分として、ポリエステルポリオールをそのまま用いてもよい。また、ポリエステルポリオールを、ポリイソシアネートと鎖伸長反応させることによって、ポリウレタンポリエステルポリオールを製造し、これをポリオール成分として用いてもよい。また、ポリエステルポリオールを縮合反応させることによって、高分子量のポリエステルポリオールを製造し、これをポリオール成分として用いてもよい。ポリエステルポリオールを、鎖伸長反応または縮合反応させて高分子量化することによって、様々な物性を有する接着剤が得られる。なお、ポリエステルポリオールをそのままポリオール成分として用いる場合には、その数平均分子量は、例えば、500以上3000未満であることが好ましい。
- [0074] 二液反応型ポリウレタン系接着剤は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分に有機溶剤を加えて固形分の濃度が0.5〜50重量%の範囲になるように調整して基材フィルム上に塗布されるのが好ましい。有機溶剤としては、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が好ましく用いられる。これらの有機溶剤に水が多く含まれると、接着層(T)を介した基材とガスバリア層との間の接

着力が低下する。有機溶剤に含まれる水分含有率(重量比)は、3000ppm以下であることが好ましく、2000ppm以下であることがより好ましく、1000ppm以下であることがさらに好ましい。有機溶剤に含まれる水分量を低くするため、初期の水分含有量が小さい有機溶剤を用いることに加え、溶剤、溶液およびガスバリア層と外気との接触をできる限り避けて操作することが好ましい。たとえば、密閉型で外部から操作できる装置を用いる、外気との接触回数や接触時間を最低限にする、開口部を窒素シールするといった方法を採用することが好ましい。

[0075] 有機溶剤に含まれる水分が3000ppmを超えると、接着層(T)が不均一になり易くなる。基材とガスバリア層とが接着層(T)を介して強く接着するためには、接着層(T)が均一であることが重要である。本発明者らは、ガスバリア性積層体のヘイズ値のバラツキによって接着層(T)の均一性を評価できることを見出した。実施例に記載した方法によってヘイズ値を測定し、標準偏差を求め、標準偏差の3倍の値が0〜2.0の範囲にあるときに上記接着性が高くなる。この値は、より好ましくは0〜1.5の範囲であり、さらに好ましくは0〜1.0の範囲である。

[0076] 接着層(T)を厚くすることによってガスバリア性積層体の強度を高めることができるが、厚くしすぎると外観が低下する。接着層(T)の厚さは、 $0.04\mu\text{m}$ 〜 $0.18\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。この構成によれば、本発明のガスバリア性積層体に対して印刷やラミネートなどの加工を施す際に、ガスバリア性や外観が悪化することを抑制でき、さらに、本発明のガスバリア性積層体を用いた包装材の落下強度を高めることができる。接着層(T)の厚さは、 $0.06\mu\text{m}$ 〜 $0.16\mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.07\mu\text{m}$ 〜 $0.14\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましい。

[0077] また、本発明の積層体は、基材とガスバリア層との間に、無機物からなる層(以下、「無機層」という場合がある)を含んでもよい。無機層は、無機酸化物などの無機物で形成できる。無機層は、蒸着法などの気相成膜法で形成できる。

[0078] 無機層を構成する無機物は、酸素や水蒸気などに対するガスバリア性を有するものであればよく、好ましくは透明性を有するものである。たとえば、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化窒化珪素、酸化マグネシウム、酸化錫、またはそれらの混合物といった無機酸化物で無機層を形成できる。これらの中でも、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、

酸化マグネシウムは、酸素や水蒸気などのガスに対するバリア性が優れる観点から好ましく用いることができる。

- [0079] 無機層の好ましい厚さは、無機層を構成する無機酸化物の種類によって異なるが、通常、2nm～500nmの範囲である。この範囲で、ガスバリア性積層体のガスバリア性や機械的物性が良好となる厚さを選択すればよい。無機層の厚さが2nm未満である場合、酸素や水蒸気などのガスに対するバリア性の発現に再現性がなく、十分なガスバリア性を発現しない場合がある。無機層の厚さが500nmを超える場合は、ガスバリア性積層体を引っ張ったり屈曲させたりした場合にガスバリア性が低下し易くなる。無機層の厚さは、好ましくは5～200nmの範囲であり、さらに好ましくは10～100nmの範囲である。
- [0080] 無機層は、基材上に無機酸化物を堆積させることによって形成できる。形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相成長法(CVD)などを挙げることができる。これらの中でも、真空蒸着法は、生産性の観点から好ましく用いることができる。真空蒸着を行う際の加熱方法としては、電子線加熱方式、抵抗加熱方式および誘導加熱方式のいずれかが好ましい。また、無機層と基材との密着性および無機層の緻密性を向上させるために、プラズマアシスト法やイオンビームアシスト法を用いて蒸着してもよい。また、無機層の透明性を上げるために、蒸着の際、酸素ガスなどを吹き込んで反応を生じさせる反応蒸着法を採用してもよい。
- [0081] ガスバリア層の微細構造は特に限定されるものではないが、ガスバリア層が以下に記載する微細構造を有する場合には、優れたガスバリア性が得られ、ガスバリア性積層体を伸長した際におけるガスバリア性の低下などが抑えられるため好ましい。好ましい微細構造としては、海相(P)および島相(Q)からなる海島構造である。島相(Q)は、海層(P)に比べて、化合物(L)の加水分解縮合物の割合が高い領域である。
- [0082] 海相(P)と島相(Q)とは、それぞれ、さらに微細構造を有することが好ましい。たとえば、海層(P)は、主にカルボン酸含有重合体の中和物からなる海層(P1)と、主に化合物(L)の加水分解縮合物からなる島相(P2)とによって構成される海島構造をさらに形成していてもよい。また、島相(Q)は、主にカルボン酸含有重合体の中和物からなる海相(Q1)と、主に化合物(L)の加水分解縮合物からなる島相(Q2)とによって

構成される海島構造をさらに形成していてもよい。島相(Q)中における[島相(Q2)/海相(Q1)]の比率(体積比)は、海相(P)中における[島相(P2)/海相(P1)]の比率よりも大きいことが好ましい。島相(Q)の径は、好ましくは30nm〜1200nmの範囲であり、より好ましくは50〜500nmの範囲であり、さらに好ましくは50nm〜400nmの範囲である。島相(P2)および島相(Q2)の径は、好ましくは50nm以下であり、より好ましくは30nm以下であり、さらに好ましくは20nm以下である。

- [0083] 上記のような構造を得るためには、化合物(L)とカルボン酸含有重合体との架橋反応に優先して、化合物(L)の適切な加水分解縮合が起こる必要がある。そのために、特定の化合物(L)をカルボン酸含有重合体と適切な比率で使用する、化合物(L)をカルボン酸含有重合体と混合する前に予め加水分解縮合させておく、適切な加水分解縮合触媒を使用するなどの方法を取るなどの方法が採用できる。
- [0084] 本発明のガスバリア性積層体は、基材およびガスバリア層に加えて、他の層(たとえば熱可塑性樹脂フィルムや紙)を含んでもよい。このような他の層を加えることによって、ガスバリア性積層体にヒートシール性を付与したり、ガスバリア性積層体の力学的物性を向上させたりすることができる。
- [0085] 基材に熱可塑性樹脂フィルムまたは紙(層)を用いる場合の本発明のガスバリア性積層体の具体例を以下に示す。なお、以下の具体例では、記載を簡略化するために「フィルム(層)」の表記を省略して材料のみを記載する場合がある。
- [0086] 本発明のガスバリア性積層体の構成は、たとえば、ガスバリア層/ポリエステル/ポリアミド/ポリオレフィン、ガスバリア層/ポリエステル/ガスバリア層/ポリアミド/ポリオレフィン、ポリエステル/ガスバリア層/ポリアミド/ポリオレフィン、ガスバリア層/ポリアミド/ポリエステル/ポリオレフィン、ガスバリア層/ポリアミド/ガスバリア層/ポリエステル/ポリオレフィン、ポリアミド/ガスバリア層/ポリエステル/ポリオレフィン、ガスバリア層/ポリオレフィン/ポリアミド/ポリオレフィン、ガスバリア層/ポリオレフィン/ガスバリア層/ポリアミド/ポリオレフィン、ポリオレフィン/ガスバリア層/ポリアミド/ポリオレフィン、ガスバリア層/ポリオレフィン/ポリオレフィン、ガスバリア層/ポリオレフィン/ガスバリア層/ポリオレフィン、ポリオレフィン/ガスバリア層/ポリオレフィン、ガスバリア層/ポリエステル/ポリオレフィン、ガスバリア層/ポリエ

テル／ガスバリア層／ポリオレフィン、ポリエステル／ガスバリア層／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリアミド／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリアミド／ガスバリア層／ポリオレフィン、ポリアミド／ガスバリア層／ポリオレフィン、ガスバリア／ポリエステル／紙、ガスバリア層／ポリアミド／紙、ガスバリア層／ポリオレフィン／紙、ポリエチレン(PE)層／紙層／PE層／ガスバリア層／ポリエチレンテレフタレート(PET)層／PE層、ポリエチレン(PE)層／紙層／PE層／ガスバリア層／ポリアミド層／PE層、PE層／紙層／PE層／ガスバリア層／PE、紙層／PE層／ガスバリア層／PET層／PE層、PE層／紙層／ガスバリア層／PE層、紙層／ガスバリア層／PET層／PE層、紙層／ガスバリア層／PE層、ガスバリア層／紙層／PE層、ガスバリア層／PET層／紙層／PE層、PE層／紙層／PE層／ガスバリア層／PE層／水酸基含有ポリマー層、PE層／紙層／PE層／ガスバリア層／PE層／ポリアミド層、PE層／紙層／PE層／ガスバリア層／PE層／ポリエステル層、などである。ガスバリア性積層体のヒートシール性や力学的特性などの観点からは、ポリオレフィンとしてはポリプロピレンまたはポリエチレンが好ましく、ポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート(PET)が好ましく、ポリアミドとしてはナイロン6が好ましい。また、水酸基含有ポリマーとしてはエチレンービニルアルコール共重合体が好ましい。なお、各層の間に、必要に応じて、他の層、たとえばアンカーコート層や接着剤からなる層を設けてもよい。

[0087] 本発明の包装体は、上記本発明のガスバリア性積層体を用いたものである。この包装体は、様々な用途に適用でき、酸素ガスなどのガスのバリアが必要となる用途に好ましく用いられる。たとえば、本発明の包装体は、レトルト食品の包装体として好ましく用いられる。また、紙層を含む基材を用いることによって、紙容器を得ることができる。

[0088] (ガスバリア性積層体の製造方法)

以下、本発明のガスバリア性積層体を製造するための方法について説明する。この方法によれば、本発明のガスバリア性積層体を容易に製造できる。本発明の製造方法に用いられる材料、および積層体の構成は、上述したものと同様であるので、重複する部分については説明を省略する場合がある。

[0089] 本発明の製造方法では、まず、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物(L)の加水分

解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体(カルボン酸含有重合体)とを含む組成物からなる層を基材上に形成する(第1の工程)。第1の工程は、たとえば、化合物(L)、化合物(L)が部分的に加水分解したもの、化合物(L)が完全に加水分解したもの、化合物(L)が部分的に加水分解縮合したもの、および、化合物(L)が完全に加水分解し、その一部が縮合したものから選ばれる少なくとも1つの金属元素含有化合物とカルボン酸含有重合体とを含む溶液(S)を調製する工程と、溶液(S)を基材に塗工して乾燥させて上記した成分を含有する層を形成する工程とによって、実施することができる。溶液(S)の乾燥は、溶液(S)に含まれる溶媒を除去することによって実施することができる。

- [0090] なお、加水分解縮合していない化合物(L)とカルボン酸含有重合体とを混合すると、両者が反応してしまい、溶液(S)の塗布が困難になることがある。そのため、第1の工程は、化合物(L)の加水分解縮合物を形成する工程と、その加水分解縮合物とカルボン酸含有重合体とを含む溶液(S)を調製する工程と、溶液(S)を基材に塗工して乾燥させることによってガスバリア層を形成する工程を含むことが好ましい。
- [0091] 化合物(L)の金属原子には、ハロゲン原子、メルカプト基および水酸基から選ばれる少なくとも1つの特性基を有する有機基がさらに結合していてもよい。すなわち、化合物(L)は、上述した化合物(L')を含んでもよい。化合物(L')を用いることによって、表面の外観が特に良好な積層体が得られる。
- [0092] なお、溶液(S)に含まれるカルボン酸含有重合体においては、上述したように、官能基(F)に含まれる-COO-基の一部(たとえば0.1-10モル%)が1価のイオンによって中和されていてもよい。
- [0093] 次に、基材上に形成した層を、2価以上の金属イオンを含む溶液に接触させる(第2の工程。以下、この工程をイオン化工程という場合がある)。第2の工程によって、層中のカルボン酸含有重合体に含まれる官能基(F)(カルボン酸および/またはカルボン酸無水物)の少なくとも一部が2価の金属イオンで中和される。このとき、2価の金属イオンで中和される割合(イオン化度)は、金属イオンを含む溶液の温度、金属イオン濃度、および金属イオンを含む溶液への浸漬時間といった条件を変更すること

によって調整できる。

- [0094] 第2の工程は、たとえば、形成した層に2価以上の金属イオンを含む溶液を吹きつけたり、基材と基材上の層とをともに2価以上の金属イオンを含む溶液に浸漬したりすることによって行うことができる。
- [0095] なお、以下では、イオン化工程前の積層体を積層体(A)といい、イオン化工程後の積層体を積層体(B)という場合がある。
- [0096] 以下、化合物(L)、化合物(L)が部分的に加水分解したもの、化合物(L)が完全に加水分解したもの、化合物(L)が部分的に加水分解縮合したもの、および、化合物(L)が完全に加水分解し、その一部が縮合したものから選ばれる少なくとも1つの金属元素含有化合物を、「化合物(L)系成分」という場合がある。溶液(S)は、化合物(L)系成分、カルボン酸含有重合体、および溶媒を用いて調製することができる。たとえば、(1)カルボン酸含有重合体を溶解させた溶媒に、化合物(L)系成分を添加して混合する方法を採用できる。また、(2)カルボン酸含有重合体を溶解させた溶媒に、化合物(L)系成分である化合物(A)を加え、その後、化合物(L)系成分を添加して混合する方法も採用できる。また、(3)溶媒存在下または無溶媒下で化合物(L)系成分からオリゴマー(加水分解縮合物の1種)を調製し、このオリゴマーに、カルボン酸含有重合体を溶解させた溶液を混合する方法も採用できる。なお、化合物(L)系成分やそのオリゴマーは、単独で溶媒に加えてもよいし、それらを溶解させた溶液の形態で溶媒に加えてもよい。
- [0097] 溶液(S)の調製方法として上記の調製方法(3)を用いることによって、ガスバリア性が特に高いガスバリア性積層体が得られる。以下、調製方法(3)について、より具体的に説明する。
- [0098] 調製方法(3)は、カルボン酸含有重合体を溶媒に溶解して溶液を調製する工程(St1)と、化合物(L)系成分を特定の条件下で加水分解、縮合させてオリゴマーを調製する工程(St2)と、工程(St1)で得られる溶液と工程(St2)で得られるオリゴマーとを混合する工程(St3)とを含む。
- [0099] 工程(St1)において、カルボン酸含有重合体を溶解させるために使用される溶媒は、カルボン酸含有重合体の種類に応じて選択すればよい。たとえば、ポリアクリル

酸やポリメタクリル酸などの水溶性の重合体の場合には、水が好適である。イソブチレン-無水マレイン酸共重合体やスチレン-無水マレイン酸共重合体などの重合体の場合には、アンモニア、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ性物質を含有する水が好適である。また、工程(St1)においては、カルボン酸含有重合体の溶解の妨げにならない限り、メタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメトキシエタンなどを併用することも可能である。

[0100] 工程(St2)においては、化合物(L)系成分、酸触媒、水および必要に応じて有機溶媒を含む反応系中において、化合物(L)系成分を加水分解、縮合させてオリゴマーを得ることが好ましい。具体的には、公知のゾルゲル法で用いられている手法を適用できる。化合物(L)系成分として、化合物(L)を用いると、ガスバリア性がより高いガスバリア積層体が得られる。

[0101] 工程(St2)で用いられる酸触媒としては、公知の酸触媒を用いることができ、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、安息香酸、酢酸、乳酸、酪酸、炭酸、シュウ酸、マレイン酸等を用いることができる。その中でも塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、乳酸、酪酸が特に好ましい。酸触媒の好ましい使用量は、使用する触媒の種類によって異なるが、化合物(L)系成分の金属原子1モルに対して、 1×10^{-5} 〜10モルの範囲であることが好ましく、 1×10^{-4} 〜5モルの範囲であることがより好ましく、 5×10^{-4} 〜1モルの範囲であることがさらに好ましい。酸触媒の使用量がこの範囲にある場合、ガスバリア性が高いガスバリア性積層体が得られる。

[0102] また、工程(St2)における水の好ましい使用量は、化合物(L)系成分の種類によって異なるが、化合物(L)系成分のアルコキシ基またはハロゲン原子(両者が混在する場合はその合計)1モルに対して、0.05〜10モルの範囲であることが好ましく、0.1〜4モルの範囲であることがより好ましく、0.2〜3モルの範囲であることがさらに好ましい。水の使用量がこの範囲にある場合、得られるガスバリア性積層体のガスバリア

性が特に優れる。なお、工程(St2)において、塩酸のように水を含有する成分を使用する場合には、その成分によって導入される水の量も考慮して水の使用量を決定することが好ましい。

[0103] さらに、工程(St2)の反応系においては、必要に応じて有機溶媒を使用してもよい。使用される有機溶媒は化合物(L)系成分が溶解する溶媒であれば特に限定されない。たとえば、有機溶媒として、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール等のアルコール類が好適に用いられ、化合物(L)系成分が含有するアルコキシ基と同種の分子構造(アルコキシ成分)を有するアルコールがより好適に用いられる。具体的には、テトラメトキシシランに対してはメタノールが好ましく、テトラエトキシシランに対してはエタノールが好ましい。有機溶媒の使用量は、特に限定されないが、化合物(L)系成分の濃度が1〜90重量%、より好ましくは10〜80重量%、さらに好ましくは10〜60重量%となる量であることが好ましい。

[0104] 工程(St2)において、反応系中において化合物(L)系成分の加水分解、縮合を行う際に、反応系の温度は必ずしも限定されるものではないが、通常2〜100℃の範囲であり、好ましくは4〜60℃の範囲であり、さらに好ましくは6〜50℃の範囲である。反応時間は触媒の量、種類等の反応条件に応じて相違するが、通常0.01〜60時間の範囲であり、好ましくは0.1〜12時間の範囲であり、より好ましくは0.1〜6時間の範囲である。また、反応系の雰囲気は、必ずしも限定されるものではなく、空気雰囲気、二酸化炭素雰囲気、窒素気流下、アルゴン雰囲気といった雰囲気を採用することができる。

[0105] 工程(St2)において、化合物(L)系成分は、全量を一度に反応系に添加してもよいし、少量ずつ何回かに分けて反応系に添加してもよい。いずれの場合でも、化合物(L)系成分の使用量の合計が、上記の好適な範囲を満たしていることが好ましい。工程(St2)によって調製されるオリゴマーは、前記した縮合度Pで表示すると25〜60%程度の縮合度を有していることが好ましい。

[0106] 工程(St3)においては、化合物(L)系成分から誘導されるオリゴマーと、カルボン酸含有重合体を含む溶液とを混合することによって溶液(S)を調製する。溶液(S)の保存安定性、および得られるガスバリア性積層体のガスバリア性の観点から、溶液(S

)のpHは1.0ー7.0の範囲であることが好ましく、1.0ー6.0の範囲であることがより好ましく、1.5ー4.0の範囲であることがさらに好ましい。

[0107] 溶液(S)のpHは、公知の方法で調整でき、たとえば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、酪酸、硫酸アンモニウム等の酸性化合物や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリメチルアミン、ピリジン、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性化合物を添加することによって調整できる。このとき、溶液中に1価の陽イオンをもたらす塩基性化合物を用いると、カルボン酸含有重合体のカルボキシ基および／またはカルボン酸無水物基の一部を1価のイオンで中和することができるという効果が得られる。

[0108] 工程(St3)で調製される溶液(S)は、時間の経過とともに状態が変化し、最終的にはゲル状の組成物となる。溶液(S)がゲル状になるまでの時間は、溶液(S)の組成に依存する。基材に溶液(S)を安定的に塗工するためには、溶液(S)は、長時間にわたってその粘度が安定し、その後、徐々に粘度上昇するようなものであることが好ましい。溶液(S)は、化合物(L)系成分の全量を添加した時を基準として、25℃で2日間静置した後においても、ブルックフィールド粘度計(B型粘度計:60rpm)で測定した粘度が $1\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下(より好ましくは $0.5\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下で、特に好ましくは $0.2\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下)となるように組成を調整することが好ましい。また、溶液(S)は、25℃で10日間静置した後においても、その粘度が $1\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下(より好ましくは $0.1\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下で、特に好ましくは $0.05\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下)となるように組成を調整することがより好ましい。また、溶液(S)は、50℃で10日間静置した後においても、その粘度が $1\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下(より好ましくは $0.1\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下で、特に好ましくは $0.05\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下)となるように組成を調整することがさらに好ましい。溶液(S)の粘度が上記の範囲にある場合、貯蔵安定性に優れるとともに、得られるガスバリア性積層体のガスバリア性がより良好になることが多い。

[0109] 溶液(S)の粘度が上記範囲内になるように調整するには、例えば、固形分の濃度を調整する、pHを調整する、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、ベントナイト、トラガントゴム、ステアリン酸塩、アルギン酸塩、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどの粘度調節剤を添加するといった方法を用いることがで

きる。

- [0110] また、基材への溶液(S)の塗工を容易にするために、溶液(S)の安定性が阻害されない範囲で、溶液(S)に均一に混合することができる有機溶剤を溶液(S)に添加してもよい。添加可能な有機溶剤としては、たとえば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノールなどの低級アルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、*n*-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメトキシエタンなどが挙げられる。
- [0111] また、溶液(S)は、所望により、本発明の効果を損なわない範囲内において、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩のような無機酸金属塩；シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、ステアリン酸塩のような有機酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナートのようなアセチルアセトナート金属錯体、チタノセンなどのシクロペンタジエニル金属錯体、シアノ金属錯体等の金属錯体；層状粘土化合物、架橋剤、上述したポリアルコール類、及びそれ以外の高分子化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等を含んでいてもよい。また、溶液(S)は、上記金属アルコキシドを湿式で加水分解、重縮合して製造した金属酸化物の微粉末；金属アルコキシドを乾式で加水分解、重縮合又は燃焼して調製した金属酸化物の微粉末；水ガラスから調製したシリカ微粉末などを含んでいてもよい。
- [0112] なお、溶液(S)に添加するポリアルコール類の量は、カルボン酸含有重合体／ポリアルコール類の重量比が10／90～99.5／0.5の範囲であることが好ましい。該重量比の範囲は、より好ましくは30／70～99／1、さらに好ましくは50／50～99／1、最も好ましくは70／30～98／2である。
- [0113] 工程(St3)で調製された溶液(S)は、基材の少なくとも一方の面に塗工される。溶液(S)を塗工する前に、基材の表面を公知のアンカーコーティング剤で処理するか、基材の表面に公知の接着剤を塗布してもよい。溶液(S)を基材に塗工する方法は、

特に限定されず、公知の方法を用いることができる。好ましい方法としては、たとえば、キャスト法、ディッピング法、ロールコーティング法、グラビアコート法、スクリーン印刷法、リバースコート法、スプレーコート法、キットコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法、チャンバードクター併用コート法、カーテンコート法などが挙げられる。

[0114] 溶液(S)を基材上に塗工した後、溶液(S)に含まれる溶媒を除去することによって、イオン化工程前の積層体(積層体(A))が得られる。溶媒の除去の方法は特に制限がなく、公知の方法を適用できる。具体的には、熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法などの方法を単独で、または組み合わせて適用できる。乾燥温度は、基材の流動開始温度よりも15〜20℃以上低く、かつカルボン酸含有重合体の熱分解開始温度よりも15〜20℃以上低い温度であれば特に制限されない。乾燥温度は、80℃〜200℃の範囲が好ましく、100〜180℃の範囲がより好ましく、110〜180℃の範囲がさらに好ましい。溶媒の除去は、常圧下または減圧下のいずれで実施してもよい。

[0115] 上記の工程によって得られる積層体(A)を2価以上の金属イオンを含む溶液(以下、溶液(MI)という場合がある)に接触させること(イオン化工程)によって、本発明のガスバリア性積層体を得られる。なお、イオン化工程は、本発明の効果を損なわない限り、どのような段階で行ってもよい。たとえば、イオン化工程は、包装材料の形態に加工する前あるいは加工した後に行ってもよいし、さらに包装材料中に内容物を充填して密封した後に行ってもよい。

[0116] 溶液(MI)は、溶解によって2価以上の金属イオンを放出する化合物(多価金属化合物)を、溶媒に溶解させることによって調製できる。溶液(MI)を調製する際に使用する溶媒としては、水を使用することが望ましいが、水と混和しうる有機溶媒と水との混合物であってもよい。そのような溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどの低級アルコール;テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン類;エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類;メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体;グリセリン;アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスル

ホキシド、スルホラン、ジメトキシエタン等の有機溶媒を挙げることができる。

- [0117] 多価金属化合物としては、本発明のガスバリア性積層体に関して例示した金属イオン(すなわち2価以上の金属イオン)を放出する化合物を用いることができる。たとえば、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、炭酸カルシウム、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸鉄(II)、塩化鉄(II)、酢酸鉄(III)、塩化鉄(III)、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸銅(II)、酢酸銅(III)、酢酸鉛、酢酸水銀(II)、酢酸バリウム、酢酸ジルコニウム、塩化バリウム、硫酸バリウム、硫酸ニッケル、硫酸鉛、塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸チタン(IV)などを用いることができる。多価金属化合物は、1種類のみを用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。好ましい多価金属化合物としては、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸バリウムが挙げられる。なお、これらの多価金属化合物は、水和物の形態で用いてもよい。
- [0118] 溶液(MI)における多価金属化合物の濃度は、特に制限されないが、好ましくは 5×10^{-4} 重量%〜50重量%の範囲であり、より好ましくは 1×10^{-2} 重量%〜30重量%の範囲であり、さらに好ましくは1重量%〜20重量%の範囲である。
- [0119] 溶液(MI)に積層体(A)を接触させる際において、溶液(MI)の温度は、特に制限されないが、温度が高いほどカルボキシル基含有重合体のイオン化速度が速い。好ましい温度は、たとえば30〜140℃の範囲であり、好ましくは40℃〜120℃の範囲であり、さらに好ましくは50℃〜100℃の範囲である。
- [0120] 溶液(MI)に積層体(A)を接触させた後、その積層体に残留した溶媒を除去することが望ましい。溶媒の除去の方法は、特に制限がなく、公知の方法を適用できる。具体的には、熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法といった乾燥法を単独で、または2種以上を組み合わせ適用できる。溶媒の除去を行う温度は、基材の流動開始温度よりも15〜20℃以上低く、かつカルボン酸含有重合体の熱分解開始温度よりも15〜20℃以上低い温度であれば特に制限されない。乾燥温度は、好ましくは40〜200℃の範囲であり、より好ましくは40〜150℃の範囲であり、さらに好ましくは40〜100℃の範囲である。溶媒の除去は、常圧下または減圧

下のいずれで実施してもよい。

- [0121] また、ガスバリア性積層体の表面の外観を損なわないためには、溶媒の除去を行う前または後に、積層体の表面に付着した過剰の多価金属化合物を除去することが好ましい。多価金属化合物を除去する方法としては、多価金属化合物が溶解していく溶剤を用いた洗浄が好ましい。多価金属化合物が溶解していく溶剤としては、溶液(MI)に用いることができる溶媒を用いることができ、溶液(MI)の溶媒と同一のものをを用いることが好ましい。
- [0122] 本発明の製造方法では、第1の工程ののちであって第2の工程の前および／または後に、第1の工程で形成された層を120〜240℃の温度で熱処理する工程をさらに含んでもよい。すなわち、積層体(A)または(B)に対して熱処理を施してもよい。熱処理は、塗工された溶液(S)の溶媒の除去がほぼ終了した後であれば、どの段階で行ってもよいが、イオン化工程を行う前の積層体(すなわち積層体(A))を熱処理することによって、表面の外観が良好なガスバリア性積層体を得られる。熱処理の温度は、好ましくは120℃〜240℃の範囲であり、より好ましくは130〜230℃の範囲であり、さらに好ましくは150℃〜210℃の範囲である。熱処理は、空气中、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下などで実施することができる。
- [0123] また、本発明の製造方法では、積層体(A)または(B)に、紫外線を照射してもよい。紫外線照射は、塗工された溶液(S)の溶媒の除去がほぼ終了した後であれば、いつ行ってもよい。その方法は、特に限定されず、公知の方法を適用できる。照射する紫外線の波長は、170〜250nmの範囲であることが好ましく、170〜190nmの範囲及び／又は230〜250nmの範囲であることがより好ましい。また、紫外線照射に代えて、電子線やγ線などの放射線の照射を行ってもよい。
- [0124] 熱処理と紫外線照射は、どちらか一方のみを行ってもよいし、両者を併用してもよい。熱処理及び／又は紫外線照射を行うことによって、積層体のガスバリア性能がより高度に発現する場合がある。
- [0125] 基材とガスバリア層との間に接着層(T)を配置するために、溶液(S)の塗工前に基材の表面に処理(アンカーコーティング剤による処理、または接着剤の塗布)を施す場合、第1の工程(溶液(S)の塗工)の後であって上記熱処理および第2の工程(イ

オン化工程)の前に、溶液(S)が塗工された基材を、比較的低温下に長時間放置する熟成処理を行うことが好ましい。熟成処理の温度は、30〜200℃が好ましく、より好ましくは30〜150℃、さらに好ましくは30〜120℃である。熟成処理の時間は0.5〜10日の範囲であることが好ましく、1〜7日の範囲であることがより好ましく、1〜5日の範囲であることがさらに好ましい。このような熟成処理を行うことにより、基材とガスバリア層との間の接着力がより強固となる。この熟成処理ののちに、さらに上記熟処理(120℃〜240℃の熱処理)を行うことが好ましい。

- [0126] 本発明のガスバリア性積層体は、酸素、水蒸気、炭酸ガス、窒素等の気体に対して優れたバリア性を有し、その優れたバリア性を高湿度条件下でも屈曲条件に晒された後でも高度に保持し得る。さらに、レトルト処理を施したのちでも、優れたガスバリア性を示す。このように、本発明のガスバリア性積層体は、湿度等の環境条件に左右されない良好なガスバリア性を有し、屈曲条件に晒された後でも高いガスバリア性を示すため、様々な用途に適用できる。たとえば、本発明のガスバリア性積層体は、食品用包装材料(特にレトルト食品用包装材料)として特に有用である。また、本発明のガスバリア性積層体は、農薬や医薬などの薬品、精密材料などの産業資材、および衣料などを包装するための包装材料として用いることもできる。

実施例

- [0127] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。
- [0128] 以下の実施例における測定および評価は、次に示す方法(1)〜(8)によって実施した。なお、測定方法および評価方法についての以下の説明で用いられる略称は後述する場合がある。また、測定結果および評価結果については、実施例および比較例の説明のあとに掲載する表に記載する。
- [0129] (1)貯蔵安定性(実施例1〜21および比較例1〜3)

ガスバリア層の形成に使用する溶液(S)を調製した後(本発明の実施例では、ポリアクリル酸の水溶液への化合物(L)系成分の添加が完全に終了した後)、25℃で2日間静置した。この溶液の放置前後の粘度を、ブルックフィールド粘度計(B型粘度計、回転数:60rpm)を用いて測定した。そして、初期の粘度と2日後の粘度とから、

粘度の増加率を算出した。なお、実施例23～28の溶液(S)の貯蔵安定性の測定方法については、実施例23で述べる。

[0130] (2)酸素バリア性

所定の構造を有する積層体について、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製「MOCON OX-TRAN10/50」)を用いて酸素透過度を測定した。具体的には、酸素供給側にガスバリア層が向き、キャリアガス側にOPET(実施例11ではもう一方のガスバリア層)が向くように積層体をセットし、温度20℃、酸素圧1気圧、キャリアガス圧力1気圧の条件下で、酸素透過度(単位: $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)を測定した。このとき、湿度は、65%RH、85%RH、95%RHの3条件を採用し、酸素供給側とキャリアガス側とを同一の湿度とした。なお、実施例23～28では、湿度を85%RHとして測定した。

[0131] (3)レトルト処理後の酸素バリア性

所定の構造を有する積層体(サイズ:12cm×12cm)を2枚作製した。そして、その2枚をガスバリア層が外側になるように重ねあわせたのち、積層体の3辺をその端から5mmまでヒートシールした。ヒートシールされた2枚の積層体の間に蒸留水80gを注入したのち、残された第4辺を同様にヒートシールした。このようにして、蒸留水が中に入ったパウチを作製した。

[0132] 次に、そのパウチを、水道水又はイオン交換水で満たされたオートクレーブ中に浸漬し、120℃、30分の条件でレトルト処理を施した。レトルト処理後、加熱を停止し、内部温度が60℃になった時点で、オートクレーブからパウチを取り出し、20℃、85%RHに調湿された部屋でパウチを1時間放置した。その後、ヒートシールされた部分をはさみで切り取り、ガスバリア性積層体の表面に付着した水を紙タオルで軽く押し付けるように拭き取った。その後、20℃、85%RHに調湿された部屋にパウチを1週間放置し、得られた積層体の酸素透過度を測定することによって、レトルト処理後の酸素バリア性を評価した。

[0133] 酸素透過度は、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製「MOCON OX-TRAN10/50」)を用いて測定した。具体的には、酸素供給側にガスバリア層が向きキャリアガス側にPPが向くように積層体をセットし、温度20℃、酸素供給側の湿度85

%RH、キャリアガス側の湿度100%RH、酸素圧1気圧、キャリアガス圧力1気圧の条件下で酸素透過度(単位: $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)を測定した。なお、レトルト処理に用いた水道水中のカルシウム金属の濃度は15ppmであった。また、イオン交換水中には金属原子が含まれてないことを確認した。なお、以下の実施例および比較例では、特に断り書きがなければ、水道水を利用してレトルト処理を行った。レトルト処理で用いた水道水中のカルシウム濃度は15ppmであった。

[0134] (4) 引張り強伸度

上記の(2)酸素バリア性の評価用に作製した積層体から、1.5cm×1.5cmのサンプルを切り取り、JIS K7127に準拠した方法で、引張り強伸度を測定した。

[0135] (5) 落下破袋強さ

上記の(3)レトルト処理後の酸素バリア性の評価用に作製したパウチを用いて、落下破袋強さを求めた。すなわち、上記(3)の評価で行ったレトルト処理と同様のレトルト処理をパウチに対して行ったのち、オートクレーブからパウチを取り出し、20℃、85%RHに調湿された部屋でパウチを1時間放置した。このパウチを、高さ1.5mに持ち上げ、パウチが床面と平行になるようにし、落下させた。パウチが裂けて内部から水が漏れるまで、落下を繰り返し、水が漏れるまでの落下回数を求めた。1種類の積層体について10個のパウチを準備し、10個の落下回数の平均を落下破袋強さの値とした。

[0136] (6) 表面外観(実施例1〜22および比較例1〜3)

上記の(2)酸素バリア性の評価用に作製した積層体について、目視によって、透明性や、ガスバリア層の凹凸などの表面状態を観察した。透明で表面が平滑な場合については「非常に良好(AA)」、やや曇りがあるが実用上問題がなく表面状態が良好な場合については「良好(A)」、不透明であるか、凹凸が発生するなど表面状態が良好でない場合については「不良(B)」と判定した。

[0137] (7) 金属イオンによるカルボキシル基の中和度(イオン化度)

上記の(2)酸素バリア性の評価用に作製した積層体と、(3)レトルト処理後の酸素バリア性の評価用に作製したレトルト処理後の積層体とについて、フーリエ変換赤外分光光度計(株式会社島津製作所製、8200PC)を用いて、ATR(全反射測定)の

モードで、ガスバリア層に含まれるC=O伸縮振動のピークを観察した。イオン化前のカルボン酸含有重合体のカルボキシル基のC=O伸縮振動に帰属されるピークは 1600cm^{-1} ～ 1850cm^{-1} の範囲に観察され、イオン化された後のカルボキシル基のC=O伸縮振動は 1500cm^{-1} ～ 1600cm^{-1} の範囲に観察された。そして、それぞれの範囲における最大の吸光度からその比を算出し、その比と予め下記の方法で作成した検量線とを用いてイオン化度を求めた。

[0138] [検量線の作成]

数平均分子量150,000のポリアクリル酸を蒸留水に溶解し、所定量の水酸化ナトリウムでカルボキシル基を中和した。得られたポリアクリル酸の中和物の水溶液を、基材上に、イオン化度の測定の対象となる積層体のガスバリア層と同じ厚さになるようにコートし、乾燥させた。基材には、2液型のアンカーコート剤(三井武田ケミカル株式会社製、タケラック3210(商品名)およびタケネートA3072(商品名)、以下ACと略記することがある)を表面にコートした延伸PETフィルム(東レ株式会社製、ルミラー(商品名)。厚さ $12\mu\text{m}$ 。以下、「OPET」と略記することがある)を用いた。このようにして、カルボキシル基の中和度が、0～100モル%間で10モル%ずつ異なる11種類の標準サンプル[積層体(ポリアクリル酸の中和物からなる層/AC/OPET)]を作製した。これらのサンプルについて、フーリエ変換赤外分光光度計(島津製作所製、8200PC)を用いて、ATR(全反射測定)のモードで、赤外吸収スペクトルを測定した。そして、ポリアクリル酸の中和物からなる層に含まれるC=O伸縮振動に対応する2つのピーク、すなわち、 1600cm^{-1} ～ 1850cm^{-1} の範囲に観察されるピークと 1500cm^{-1} ～ 1600cm^{-1} の範囲に観察されるピークとについて、吸光度の最大値の比を算出した。そして、算出した比と、各標準サンプルのイオン化度とを用いて検量線を作成した。

[0139] (8)無機成分含有率

イオン化処理前のガスバリア層の無機成分含有率を、上述した方法、すなわち仕込み原料の重量から算出する方法で算出した。

[0140] (9)加熱による外観変化の評価(実施例14～21および比較例3)

$10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の積層体を作製し、積層体の4辺を木枠に耐熱テープで固定した。

木枠に固定された積層体は緩むことなく張った状態にあった。木枠に貼り付けた積層体を、内部温度が120℃の熱風乾燥機内に5分間静置した。次に、木枠に貼り付けた積層体を乾燥機から取り出し、室温雰囲気下で10分間放冷した後、積層体の外観を観察した。外観は以下の基準に従って評価した。

AA:熱風乾燥機に入れる前と比べて外観の変化なし。

A:僅かな部分に外観不良が発生している。

B:部分的、又は全体的に外観不良が発生している。

[0141] (10)剥離強度の測定

PET層/AC層/バリア層/接着層(1)/ナイロン層/接着層(2)/ポリプロピレン層の構成の積層体を作製した。この積層体を幅15mmに切断した。バリア層と接着層(1)の間を剥離面として、T型剥離強度を引張速度250mm/分で測定した。

[0142] (11)ヘイズ値の測定(実施例14～21および比較例3)

10cm×10cmの積層体を作製し、その積層体のなかから均等に9点選び、各点のヘイズ値を測定した。ヘイズ値の測定装置には、村上色彩技術研究所製HR-100を用いた。また、ヘイズ値は、所定の測定方法(ASTM D1003-61)に従って測定した。得られた9点の測定値から標準偏差を算出した。

[0143] (12)ガスバリア層の微細構造の観察

積層体の切片をエポキシ樹脂で被覆し、Leica社製の装置(Reichert ULTRAC UT-S)を用いて、ごく薄い切片を作製した。その切片を、株式会社日立製作所製の透過電子顕微鏡(H-800NA型)を用いて観察した。

[0144] (13)貯蔵安定性(実施例23～28)

ガスバリア層の形成に使用する溶液(S)を調製した後、具体的には、ポリアクリル酸の水溶液への化合物(L)系成分の添加が終了した後、25℃で静置した。そして、この溶液が完全に流動しなくなった日数を測定した。

[0145] (14)表面外観(実施例23～28)

上記の(2)酸素バリア性の評価用に作製した積層体について、ヘイズメータ(株式会社村上色彩技術研究所、HR-100)を用いてJIS K 7105の方法に基づいてヘイズ値を測定した。

- [0146] ヘイズ値 $[(\text{拡散光線透過率}/\text{全光線透過率}) \times 100]$ は、材料の透明性を評価する代表的な指標として用いられている。通常、ヘイズ値が小さいほど材料の透明性が高いといえる。ヘイズ値がどの程度以下であれば十分に透明であるといえるかは、用途によって判断基準が異なるため一概には決められない。けれども、ヘイズ値が3%以下であれば、かなり高度な透明性が必要とされる用途にも好適に適用できる。
- [0147] <実施例1>
- 数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、その後、アンモニア水を加えてポリアクリル酸のカルボキシル基の1.5モル%を中和し、水溶液中の固形分濃度が10重量%であるポリアクリル酸水溶液を得た。
- [0148] 次に、テトラメトキシシラン(TMOS)68.4重量部をメタノール82.0重量部に溶解し、続いてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン13.6重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1N(0.1規定)の塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水185重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液634重量部に速やかに添加し、溶液(S1)を得た。この溶液(S1)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。
- [0149] 一方、2液型のアンカーコート剤(AC;三井武田ケミカル株式会社製タケラック3210(商品名)およびタケネートA3072(商品名))を、延伸PETフィルム(OPET;東レ株式会社製、ルミラー(商品名))上にコートし、乾燥させることによってアンカーコート層を有する基材(AC/OPET)を作製した。この基材のアンカーコート層上に、乾燥後の厚さが2 μm になるようにバーコーターによって溶液(S1)をコートしたのち、80℃で5分間乾燥し、その後50℃で3日間(72時間)熟成処理し、さらに、乾燥空気中で200℃で5分間熱処理を施した。このようにして、無色透明で外観良好なガスバリア層を有する積層体(ガスバリア層(2 μm)/AC/OPET(12 μm))を得た(以下、この積層体を積層体(1)という場合がある)。
- [0150] 次に、濃度が10重量%となるように酢酸カルシウムを蒸留水に溶解し、この水溶液を80℃に保温した。そして、この水溶液(80℃;MI-1)に、上記で得られた積層体(1)を約20秒浸漬した。浸漬後、該積層体を取り出して、80℃に調整された蒸留水で

該積層体の表面を洗浄し、その後、80℃で5分間乾燥して、本発明の積層体(B-1)を得た。該積層体(B-1)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の60モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。このようにして得られた積層体(B-1)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について、上述した方法で評価した。

- [0151] 積層体(B-1)から10cm×10cmのサンプルを切り出し、上記の方法によってヘイズ値を測定した。ヘイズ値の標準偏差の3倍の値は0.20と非常に良好な値であった。また、ガスバリア層の微細構造を透過型電子顕微鏡によって観察した。ガスバリア層は、海相(P)および島相(Q)からなる海島構造を有していた。島相(Q)は楕円形であり、楕円の長軸方向の径が50〜500nmであった。

海相(P)は、海相(P1)および島相(P2)からなる海島構造を有していた。海相(P1)は主にポリアクリル酸の中和物で形成されており、島相(P2)は主にテトラメトキシシランの加水分解縮合物で形成されていた。島相(P2)の径は約20nm以下であった。

島相(Q)は、海相(Q1)および島相(Q2)からなる海島構造を有していた。海相(Q1)は主にポリアクリル酸の中和物で形成されており、島相(Q2)は主にトラメトキシシランの加水分解縮合物で形成されていた。島相(Q2)の径は約20nm以下であった。電子顕微鏡の画像から判断して、海相(P)と島相(Q)は同様の成分で構成されているが、島相(Q)の方が、テトラメトキシシランの加水分解縮合物の濃度が高かった。

- [0152] さらに、延伸ナイロンフィルム(ユニチカ株式会社製、エンブレム(商品名)、厚さ15 μ m、以下「ONy」と略記することがある)、及びポリプロピレンフィルム(トーセロ株式会社製、RXC-18(商品名)、厚さ50 μ m、以下「PP」と略記することがある)上に、それぞれ2液型の接着剤(三井武田ケミカル株式会社製、A-385(商品名)およびA-50(商品名))をコートして乾燥したものを準備し、上記積層体(B-1;ガスバリア層/AC/OPET)とラミネートした。このようにして、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-1-1)を得た。該積層体を用い、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は92モル%であり、レトルト処理後の酸素

透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0153] <実施例2>

まず、実施例1で説明した積層体(1)を作製した。一方、濃度が10重量%となるように酢酸マグネシウムを蒸留水に溶解して水溶液を調製し、その水溶液を80℃に保温した。この水溶液(80℃;MI-2)に積層体(1)を、約20秒浸漬した。浸漬後、該積層体を取り出し、80℃に調整された蒸留水で該積層体の表面を洗浄し、その後80℃で5分間乾燥して、本発明の積層体(B-2)を得た。該積層体(B-2)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の64モル%がマグネシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-2)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0154] さらに、積層体(B-2)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPE T/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-2-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は88モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0155] <実施例3>

まず、実施例1で説明した積層体(1)を作製した。一方、濃度が10重量%となるように酢酸亜鉛を蒸留水に溶解して水溶液を調製し、その水溶液を80℃に保温した。この水溶液(80℃;MI-3)に積層体(1)を、約20秒浸漬した。浸漬後、該積層体を取り出し、80℃に調整された蒸留水で該積層体の表面を洗浄し、その後80℃で5分間乾燥して、本発明の積層体(B-3)を得た。該積層体(B-3)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の60モル%が亜鉛イオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-3)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について、上述した方法で評価した。

[0156] さらに、積層体(B-3)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPE T/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-3-1)を作製した。

該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は90モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0157] <実施例4>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が10重量%のポリアクリル酸水溶液を得た。

[0158] 次に、テトラメトキシシラン(TMOS)68.4重量部をメタノール82.0重量部に溶解し、続いてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン13.6重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水185重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液634重量部に速やかに添加し、溶液(S4)を得た。この溶液(S4)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。

[0159] 次に、溶液(S1)の代わりに溶液(S4)を用いることを除いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層(2μm)/AC/OPET(12μm)という構造を有する積層体(4)を作製した。積層体(4)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0160] 次に、積層体(4)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-4)を得た。積層体(B-4)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の63モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-4)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0161] さらに、積層体(B-4)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPE T/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-4-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理

後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は92モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0162] <実施例5>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が10重量%のポリアクリル酸水溶液を得た。

[0163] 次に、テトラメトキシシラン(TMOS)60.8重量部をメタノール88.0重量部に溶解し、続いてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン27.2重量部を溶解した後、蒸留水5.20重量部と0.1Nの塩酸12.9重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水239重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液567重量部に速やかに添加し溶液(S5)を得た。この溶液(S5)の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

[0164] 次に、溶液(S1)の代わりに溶液(S5)を用いることを除いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層(2μm)/AC/OPET(12μm)という構造を有する積層体(5)を作製した。積層体(5)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0165] 次に、積層体(5)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-5)を得た。積層体(B-5)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の55モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-5)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0166] さらに、積層体(B-5)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-5-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は87モル%であり、レトルト

処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0167] <実施例6>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度10重量%のポリアクリル酸水溶液を得た。

[0168] 次に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン36.3重量部を、メタノール36.3重量部に溶解した後、蒸留水1.55重量部と0.1Nの塩酸3.84重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 10°C で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水179重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液743重量部に速やかに添加し、溶液(S6)を得た。この溶液(S6)の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

[0169] 次に、溶液(S1)の代わりに溶液(S6)を用いることを除いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層($2\mu\text{m}$)/AC/OPET($12\mu\text{m}$)という構造を有する積層体(6)を作製した。積層体(6)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0170] 次に、積層体(6)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80°C に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、 80°C で5分間乾燥して本発明の積層体(B-6)を得た。積層体(B-6)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の70モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-6)の酸素バリア性、表面外観、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0171] さらに、積層体(B-6)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-6-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は95モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0172] <実施例7>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の

固形分濃度が10重量%のポリアクリル酸水溶液を得た。

[0173] 次に、テトラメトキシシラン(TMOS)45.6重量部をメタノール54.6重量部に溶解し、続いて γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン9.07重量部を溶解した後、蒸留水3.42重量部と0.1Nの塩酸8.44重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水123重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液756重量部に速やかに添加し、溶液(S7)を得た。この溶液(S7)の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

[0174] 次に、溶液(S1)の代わりに溶液(S7)を用いることを除いて実施例1と同じ方法で、ガスバリア層(2 μ m)/AC/OPET(12 μ m)という構造を有する積層体(7)を作製した。積層体(7)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0175] 次に、積層体(7)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃で乾燥して本発明の積層体(B-7)を得た。積層体(B-7)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の67モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-7)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0176] さらに、積層体(B-7)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-7-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は93モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は0.2cm³/m²·day·atm未満と非常に良好な値を示した。

[0177] <実施例8>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が10重量%のポリアクリル酸水溶液を得た。

[0178] 次に、テトラメトキシシラン(TMOS)68.4重量部をメタノール78.7重量部に溶解

し、続いて γ -アミノプロピルトリメトキシシラン10.3重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水158重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液667重量部に速やかに添加し、溶液(S8)を得た。溶液(S8)の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

[0179] 次に、溶液(S1)の代わりに溶液(S8)を用いることを除いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層(2 μ m)/AC/OPET(12 μ m)という構造を有する積層体(8)を作製した。積層体(8)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0180] 次に、積層体(8)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-8)を得た。積層体(B-8)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の62モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-8)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0181] さらに、積層体(B-8)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-8-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は88モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は0.2cm³/m²·day·atm未満と非常に良好な値を示した。

[0182] <実施例9>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)と、ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製、PVA-105(商品名);粘度平均重合度500)とを重量比が97:3となるように蒸留水に溶解した。次に、アンモニア水を加えて、ポリアクリル酸のカルボキシル基の1.5モル%を中和した。このようにして、水溶液中の固形分濃度が10重量%で

あり、ポリアクリル酸とポリビニルアルコールとを含む高分子水溶液を得た。

[0183] 次に、テトラメトキシシラン(TMOS)68.4重量部をメタノール82.0重量部に溶解し、続いて γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン13.6重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水185重量部で希釈した後、攪拌下の上記高分子水溶液634重量部に速やかに添加し、溶液(S9)を得た。この溶液(S9)の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

[0184] 次に、溶液(S1)の代わりに溶液(S9)を用いることを除いて実施例1と同じ方法で、ガスバリア層(2 μ m)/AC/OPET(12 μ m)という構造を有する積層体(9)を作製した。積層体(9)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0185] 次に、積層体(9)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-9)を得た。積層体(B-9)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の58モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-9)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0186] さらに、積層体(B-9)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPE T/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-9-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は91モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は0.2cm³/m²·day·atm未満と非常に良好な値を示した。

[0187] <実施例10>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)と、でんぷん(和光純薬工業株式会社製の可溶性でんぷん)とを重量比97:3となるように蒸留水に溶解した。次に、アンモニア水を加えてポリアクリル酸のカルボキシル基の1.5モル%を中和した。この

ようにして、水溶液中の固形分濃度が10重量%であり、ポリアクリル酸とでんぷんを含む高分子水溶液を得た。

[0188] 次に、テトラメトキシシラン(TMOS)68.4重量部をメタノール82.0重量部に溶解し、続いてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン13.6重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水185重量部で希釈した後、攪拌下の上記高分子水溶液634重量部に速やかに添加し溶液(S10)を得た。この溶液(S10)の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

[0189] 次に、溶液(S1)の代わりに溶液(S10)を用いることを除いて実施例1と同じ方法で、ガスバリア層(2μm)/AC/OPET(12μm)という構造を有する積層体(10)を作製した。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0190] 次に、積層体(10)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-10)を得た。積層体(B-10)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の57モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-10)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0191] さらに、積層体(B-10)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-10-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は92モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0192] <実施例11>

まず、実施例1と同じ方法で溶液(S1)を作製した。この溶液(S1)を用いて、基材(

OPET)上に以下の方法でガスバリア層を形成した。

- [0193] まず、延伸PETフィルム(OPET;東レ株式会社製、ルミラー(商品名))の片面に2液型のアンカーコート剤(AC;三井武田ケミカル株式会社製、タケラック3210(商品名)およびタケネートA3072(商品名))を塗布して乾燥した。このアンカーコート層の上に、乾燥後の厚さが $1\mu\text{m}$ になるようにバーコーターによって溶液(S1)をコートし、 80°C で5分間乾燥した。その後、延伸PETフィルムの他方の面に上記と同じ2液型のアンカーコート剤を塗布して乾燥した。このアンカーコート層の上に、乾燥後の厚さが $1\mu\text{m}$ になるようにバーコーターによって溶液(S1)をコートし、 80°C で5分間乾燥した。その後、乾燥空气中で 200°C で5分間熱処理を施し、ガスバリア層($1\mu\text{m}$)／AC／OPET($12\mu\text{m}$)／AC／ガスバリア層($1\mu\text{m}$)という構造を有する積層体(11)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。
- [0194] 次に、積層体(11)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80°C に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後 80°C で5分間乾燥して本発明の積層体(B-11)を得た。積層体(B-11)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の61モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-11)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。
- [0195] さらに、積層体(B-11)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層／AC／OPET／AC／ガスバリア層／接着剤／ONy／接着剤／PPという構造を有する積層体(B-11-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は90モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。
- [0196] <実施例12>
- まず、実施例1で説明した積層体(1)を作製した。そして、この積層体(1)に対して、酢酸カルシウム水溶液に積層体(1)を浸漬する時間を約1秒としたことを除いて、

実施例1と同じ条件でイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-12)を得た。積層体(B-12)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の5モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。このようにして得られた積層体(B-12)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について、上述した方法で評価した。

[0197] さらに、積層体(B-12)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-12-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は5モル%であった。レトルト処理後の酸素透過度は $60\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であった。なお、本実施例では、レトルト処理はイオン交換水を用いて実施した。

[0198] <実施例13>

まず、実施例1で説明した積層体(1)を作製した。そして、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)に積層体(1)を浸漬する時間を20秒から3秒に変更したことを除いて、実施例1と同じ条件で積層体(1)に対してイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、さらに80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-13)を得た。積層体(B-13)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の15モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。このようにして得られた積層体(B-13)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について、上述した方法で評価した。

[0199] さらに、積層体(B-13)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-13-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は15モル%であった。レトルト処理後の酸素透過度は $12\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ と良好な値を示した。なお、

本実施例では、レトルト処理は、イオン交換水を用いて実施した。

[0200] <比較例1>

実施例4で作製した積層体(4)を、イオン化処理することなく、そのまま用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層／AC／OPET／接着剤／ONy／接着剤／PPという構造を有する積層体を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は0%であった。レトルト処理後の酸素透過度は $87\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であり、実施例の積層体と比較すると特性が劣っていた。なお、本比較例では、レトルト処理は、イオン交換水を用いて実施した。また、後述の表2には、積層体(4)について、酸素バリア性、表面外観、引張り強度、および無機成分含有率の評価を行った結果も示している。

[0201] <比較例2>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が10重量%のポリアクリル酸水溶液を得た。

[0202] 次に、溶液(S1)の代わりに上記10重量%ポリアクリル酸水溶液を用いることを除いて、実施例1と同じ方法で、積層体(ポリアクリル酸($2\mu\text{m}$)／AC／OPET($12\mu\text{m}$))を作製した。ポリアクリル酸層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0203] 次に、濃度が10重量%となるように酢酸カルシウムを蒸留水に溶解し、この水溶液を 80°C に保温した。そして、この水溶液(80°C)に、該積層体を浸漬したところ、ポリアクリル酸層の一部が溶解したため、それ以上の評価を中断した。

[0204] 以上の実施例および比較例の製造条件を表1に示す。また、評価結果および測定結果を表2に示す。

[0205] [表1]

例	カルボン酸 含有重合体	添加重合体		無機成分 含有率 [重量%]	1価イオン		化合物(B)		化合物(A)		多価金属イオン	
		添加 重合体	添加量 [重量%]		イオン種	添加量 [モル%]	種類	種類	種類	添加量 [モル%]	イオン種	中和度
実施例1	PAA	—	—	30	NH_4^+	1.5	TMOS	a-1	—	10	Ca^{2+}	60
実施例2	PAA	—	—	30	NH_4^+	1.5	TMOS	a-1	—	10	Mg^{2+}	64
実施例3	PAA	—	—	30	NH_4^+	1.5	TMOS	a-1	—	10	Zn^{2+}	60
実施例4	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-1	—	10	Ca^{2+}	63
実施例5	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-1	—	20	Ca^{2+}	55
実施例6	PAA	—	—	8	—	—	—	a-1	—	100	Ca^{2+}	70
実施例7	PAA	—	—	20	—	—	TMOS	a-1	—	10	Ca^{2+}	67
実施例8	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-2	—	10	Ca^{2+}	62
実施例9	PAA	PVA	3	30	NH_4^+	1.5	TMOS	a-1	—	10	Ca^{2+}	58
実施例10	PAA	でんぷん	3	30	NH_4^+	1.5	TMOS	a-1	—	10	Ca^{2+}	57
実施例11	PAA	—	—	30	NH_4^+	1.5	TMOS	a-1	—	10	Ca^{2+}	61
実施例12	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-1	—	10	Ca^{2+}	5
実施例13	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-1	—	10	Ca^{2+}	15
比較例1	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-1	—	10	—	—
比較例2	PAA	—	—	0	—	—	—	—	—	—	Ca^{2+}	—

a-1: γ-グリジドキシプロピルトリメチシラン

a-2: γ-アミノプロピルトリメチシラン

(*) 化合物(A)と化合物(B)の合計に対する化合物(A)の割合[(化合物(A))/(化合物(A)+化合物(B))]

例	溶液(S) 粘度増加率 (%)	酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)			レトルト処理後 酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	表面外観	落下破袋強さ (回)	引張り強伸度	
		65%RH	85%RH	95%RH				強度 (MPa)	伸度 (%)
実施例1	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	AA	115	140	220
実施例2	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	AA	117	140	200
実施例3	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	AA	110	130	220
実施例4	0	0.2	0.2	0.2	0.2>	A	101	140	220
実施例5	0	0.5	0.5	0.6	0.2>	AA	94	120	180
実施例6	0	0.2	0.2	0.2	0.2>	AA	82	100	160
実施例7	0	0.4	0.4	0.5	0.2>	AA	96	120	170
実施例8	1	0.8	0.8	1.0	0.2>	A	98	140	200
実施例9	1	0.2	0.2	0.2	0.2>	AA	134	160	240
実施例10	1	0.2	0.2	0.2	0.2>	A	137	160	230
実施例11	2	0.7	0.7	0.8	0.2>	A	98	130	190
実施例12	2	35	45	68	60	A	121	140	200
実施例13	2	11	13	25	12	A	110	160	210
比較例1	1	38	52	83	87	A	112	140	200
比較例2	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0207] 表2に示すように、実施例1～13の積層体(B-1)～(B-13)は、いずれの湿度条件下でも、イオン化処理を行っていない比較例1の積層体(4)より高い酸素バリア性を示した。これらの中でも、実施例1～11および13の積層体(B-1)～(B-11)およ

び積層体(B-13)、特に、実施例1-11の積層体(B-1)-(B-11)は、湿度に依存することなく、いずれの条件下でも高い酸素バリア性を示した。また、これらの積層体は、透明かつ表面外観が良好であった。さらに、これらの積層体は、ガスバリア層が形成されていないOPET単層のフィルムと比較して、引張り強伸度も劣ることがなく、良好な特性を示した。

[0208] また、表2に示すように、実施例1-13の積層体(B-1-1)-(B-13-1)は、比較例1の積層体と比較して、レトルト処理後も酸素バリア性が高かった。特に、実施例1-11および13(中でも実施例1-11)の積層体では、レトルト処理後の酸素バリア性が非常に高かった。

[0209] さらに、実施例1-13で製造される多層構成の積層体(B-1-1)-(B-13-1)は、落下破袋強さが高く、耐屈曲性が良好であった。

[0210] また、表2に示すように、溶液(S1)-(S10)は、いずれも、2日経ても粘度変化がほとんど認められなかった。

[0211] <実施例14>

まず、実施例1と同じ方法で溶液(S1)を作製した。この溶液(S1)を用いて、基材(OPET)上に以下の方法でガスバリア層を形成した。

[0212] 2液型のアンカーコート剤のポリオール系主剤として三井武田ケミカル株式会社製のタケラックA3210(商品名)を用い、芳香族イソシアネート系硬化剤として三井武田ケミカル株式会社製のタケネートA3072(商品名)を用いた。これらの主剤と硬化剤と酢酸エチル(酢酸エチルに含まれる水分は340ppmであった)とを、主剤/硬化剤の重量比が1/1となるように混合した後、延伸PETフィルム(OPET;東レ株式会社製、ルミラー(商品名))上にコートし、乾燥させた。このようにして、厚さ0.1 μm のアンカーコート層(接着層)を有する基材(AC/OPET)を作製した。この基材のアンカーコート層上に、乾燥後の厚さが1 μm になるように溶液(S1)をバーコーターによってコートしたのち、80℃で5分間乾燥した。その後、延伸PETフィルムの他方の面上に上記と同じ2液型のアンカーコート剤を、同じ厚さで塗布して乾燥した。このアンカーコート層の上に、乾燥後の厚さが1 μm になるように溶液(S1)をバーコーターによってコートし、80℃で5分間乾燥した。その後、乾燥空気中において200℃で5分間熱

処理を施し、ガスバリア層(1 μ m)／AC(0. 1 μ m)／OPET(12 μ m)／AC(0. 1 μ m)／ガスバリア層(1 μ m)という構造を有する積層体(14)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0213] 次に、積層体(14)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-14)を得た。積層体(B-14)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の61モル％がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-14)の酸素バリア性、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0214] さらに、積層体(B-14)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層／AC／OPET／AC／ガスバリア層／接着剤／ONy／接着剤／PPという構造を有する積層体(B-14-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は93モル％であり、レトルト処理後の酸素透過度は0. 2cm³／m²・day・atm未満と非常に良好な値を示した。

[0215] <実施例15>

アンカーコート層の厚さを0. 2 μ mとしたことを除き、実施例14と同様の方法で、ガスバリア層(1 μ m)／AC(0. 2 μ m)／OPET(12 μ m)／AC(0. 2 μ m)／ガスバリア層(1 μ m)という構造を有する積層体(15)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0216] 次に、積層体(15)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-15)を得た。積層体(B-15)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の61モル％がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-15)の酸

素バリア性、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

- [0217] さらに、積層体(B-15)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/AC/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-15-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は90モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

- [0218] <実施例16>

2液型のアンカーコート剤の主剤と硬化剤と酢酸エチル(酢酸エチルに含まれる水分は320ppmであった)とを、主剤と硬化剤の重量比を、3/1(主剤/硬化剤)としたことを除き、実施例14と同様の方法でガスバリア層($1\mu\text{m}$)/AC($0.1\mu\text{m}$)/OPET($12\mu\text{m}$)/AC($0.1\mu\text{m}$)/ガスバリア層($1\mu\text{m}$)という構造を有する積層体(16)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

- [0219] 次に、積層体(16)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-16)を得た。積層体(B-16)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の61モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-16)の酸素バリア性、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

- [0220] さらに、積層体(B-16)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/AC/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-16-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は90モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0221] <実施例17>

2液型のアンカーコート剤の主剤と硬化剤と酢酸エチル(酢酸エチルに含まれる水分は5000ppmであった)とを、主剤と硬化剤の重量比を、1/1(主剤/硬化剤)としたことを除き、実施例14と同様の方法でガスバリア層(1 μ m)/AC(0.1 μ m)/OPET(12 μ m)/AC(0.1 μ m)/ガスバリア層(1 μ m)という構造を有する積層体(17)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0222] 次に、積層体(17)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-17)を得た。積層体(B-17)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の61モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-17)の酸素バリア性、剥離強度、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、へイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0223] さらに、積層体(B-17)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/AC/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-17-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は90モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は0.2 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0224] <実施例18>

アンカーコート剤が異なることを除き、実施例14と同様の方法でガスバリア層(1 μ m)/AC(0.1 μ m)/OPET(12 μ m)/AC(0.1 μ m)/ガスバリア層(1 μ m)という構造を有する積層体(18)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。実施例18では、アンカーコート剤として、ポリオール系の主剤と、有機溶剤中の水分の影響を受けにくい脂肪族イソシアネート系硬化剤とを用いる2液型のアンカーコート剤を適用した。主剤には三井武田ケミカル株式会社製のタケラックA626(商品名)を用い、硬化剤には三井武田ケミカル株式会社製のタケネートA50(商

品名)を用いた。主剤と硬化剤と酢酸エチル(酢酸エチルに含まれる水分は1200ppmであった)とを、主剤と硬化剤の重量比が4/3(主剤/硬化剤)となるように混合した。

[0225] 次に、積層体(18)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-18)を得た。積層体(B-18)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の61モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-18)の酸素バリア性、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0226] さらに、積層体(B-18)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/AC/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-18-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は90モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0227] <実施例19>

まず、実施例1と同じ方法で溶液(S1)を作製した。

[0228] アンカーコート剤として、ポリオール系主剤と有機溶剤中の水分の影響を受けにくい脂肪族イソシアネート系硬化剤とを用いる2液型のアンカーコート剤を適用した。主剤には三井武田ケミカル株式会社製のタケラックA626(商品名)を用い、硬化剤には三井武田ケミカル株式会社製のタケネートA50(商品名)を用いた。主剤と硬化剤と酢酸エチル(酢酸エチルに含まれる水分は560ppmであった)とを、主剤と硬化剤の重量比が4/3(主剤/硬化剤)となるように混合し、これを延伸PETフィルム(OPET; 東レ株式会社製、ルミラー(商品名))上にコートし、乾燥させた。このようにして、厚さ $0.1\mu\text{m}$ のアンカーコート層(接着層)を有する基材(AC/OPET)を作製した。

[0229] 次に、電子線加熱方式を用いる真空蒸着装置内において、アンカーコート層上に

酸化アルミニウム層(厚さ30nm)を蒸着した。次に、酸化アルミニウム層上に、乾燥後の厚さが1 μ mになるように溶液(S1)をバーコーターによってコートしたのち、80℃で5分間乾燥し、その後、乾燥空気中において200℃で5分間熱処理を施した。このようにして、ガスバリア層(1 μ m)/酸化アルミニウム層/AC/OPET(12 μ m)という構造を有する積層体(19)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0230] 次に、積層体(19)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-19)を得た。積層体(B-19)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の61モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-19)の酸素バリア性、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0231] さらに、積層体(B-19)を用いて、実施例1と同じ方法で、OPET/AC/蒸着薄膜層/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-19-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は90モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は0.2 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0232] <実施例20>

まず、実施例1と同じ方法で溶液(S1)を作製した。

[0233] アンカーコート剤として、ポリオール系主剤と脂肪族イソシアネート系硬化剤とを用いる2液型のアンカーコート剤を適用した。主剤には三井武田ケミカル株式会社製のタケラックA626(商品名)を用い、硬化剤には三井武田ケミカル株式会社製のタケネットA50(商品名)を用いた。主剤と硬化剤と酢酸エチル(酢酸エチルに含まれる水分は620ppmであった)とを、主剤と硬化剤の重量比が4/3(主剤/硬化剤)となるように混合し、これを延伸PETフィルム(OPET;東レ株式会社製、ルミラー(商品名))

)上にコートし、乾燥させた。このようにして、厚さ $0.1\mu\text{m}$ のアンカーコート層(接着層)を有する基材(AC/OPET)を作製した。

[0234] 次に、電子線加熱方式を用いる真空蒸着装置内において、アンカーコート層上に酸化ケイ素層(厚さ 25nm)を蒸着した。次に、酸化ケイ素層上に、乾燥後の厚さが $1\mu\text{m}$ になるように溶液(S1)をバーコーターによってコートしたのち、 80°C で5分間乾燥し、その後、乾燥空気中において 200°C で5分間熱処理を施した。このようにして、ガスバリア層($1\mu\text{m}$)/酸化ケイ素層/AC/OPET($12\mu\text{m}$)という構造を有する積層体(20)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0235] 次に、積層体(20)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80°C に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後 80°C で5分間乾燥して本発明の積層体(B-20)を得た。積層体(B-20)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の60モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-20)の酸素バリア性、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0236] さらに、積層体(B-20)を用いて、実施例1と同じ方法で、OPET/AC/蒸着薄膜層/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は88モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0237] <実施例21>

200°C で5分間の熱処理を行わないことを除き、実施例14と同様の方法で、ガスバリア層($1\mu\text{m}$)/AC($0.1\mu\text{m}$)/OPET($12\mu\text{m}$)/AC($0.1\mu\text{m}$)/ガスバリア層($1\mu\text{m}$)という構造を有する積層体(21)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0238] 次に、積層体(21)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-

1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-21)を得た。積層体(B-21)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の94モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-21)の酸素バリア性、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0239] さらに、積層体(B-21)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/AC/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-21-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は96モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.3\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。また、イオン交換水を用いたレトルト処理を施した後の酸素透過度は $0.3\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であった。

[0240] <実施例22>

まず、実施例14と同様の方法で、ガスバリア層($1\mu\text{m}$)/AC($0.1\mu\text{m}$)/OPET($12\mu\text{m}$)/AC($0.1\mu\text{m}$)/ガスバリア層($1\mu\text{m}$)という構造を有する積層体(22)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0241] 次に、積層体(22)に対して、イオン化処理時間が300秒であること以外は実施例1と同じ条件でイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-22)を得た。積層体(B-22)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の97モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-22)の酸素バリア性、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0242] さらに、積層体(B-22)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/AC/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体

(B-22-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は93モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。なお、レトルト処理は、イオン交換水で行なった。

<比較例3>

- [0243] 実施例14と同様の方法で、ガスバリア層($1\mu\text{m}$)/AC($0.1\mu\text{m}$)/OPET($12\mu\text{m}$)/AC($0.1\mu\text{m}$)/ガスバリア層($1\mu\text{m}$)という構造を有する積層体を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。
- [0244] 得られた積層体に対して、以下に記載するように、酢酸ナトリウム水溶液で中和処理を施した。まず、濃度が10重量%となるように酢酸ナトリウムを蒸留水に溶解し、この水溶液を 80°C に保温した。そして、この水溶液に、上記積層体を約20秒浸漬した。浸漬後、該積層体を取り出して、 80°C に調整された蒸留水で該積層体の表面を洗浄し、その後、 80°C で5分間乾燥して、積層体(C3)を得た。該積層体(C3)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の63モル%がナトリウムイオンで中和されていることが分かった。このようにして得られた積層体(C3)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について、上述した方法で評価した。
- [0245] さらに、積層体(C3)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/AC/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(C-3-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は63モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $84\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であった。なお、本比較例では、レトルト処理は、イオン交換水を用いて実施した。
- [0246] 以上の、実施例14～21および比較例3の製造条件を表3に示す。また、評価結果および測定結果を表4に示す。なお、アンカーコート剤の窒素含有率は、元素分析から求めた値である。

[0247] [表3]

例	カルボン酸 含有重合体	AC層		無機成分 含有率 [重量%]	1価イオン	化合物(B)		化合物(A)		多価金属イオン	
		窒素含有率 (重量%)	厚さ [μm]			種類	添加量 [モル%]	種類	添加量 [モル%]	イオン種	中和度
実施例14	PAA	7.9	0.1	両面	NH_4^+	TMOS	1.5	a-1	10	Ca^{2+}	61
実施例15	PAA	7.9	0.2	両面	NH_4^+	TMOS	1.5	a-1	10	Ca^{2+}	61
実施例16	PAA	4.4	0.1	両面	NH_4^+	TMOS	1.5	a-1	10	Ca^{2+}	61
実施例17	PAA	7.2	0.1	両面	NH_4^+	TMOS	1.5	a-1	10	Ca^{2+}	61
実施例18	PAA	4.9	0.1	両面	NH_4^+	TMOS	1.5	a-1	10	Ca^{2+}	61
実施例19	PAA	4.9	0.1	片面	NH_4^+	TMOS	1.5	a-1	10	Ca^{2+}	61
実施例20	PAA	4.9	0.1	片面	NH_4^+	TMOS	1.5	a-1	10	Ca^{2+}	60
実施例21	PAA	7.2	0.1	両面	NH_4^+	TMOS	1.5	a-1	10	Ca^{2+}	94
実施例22	PAA	7.2	0.1	両面	NH_4^+	TMOS	1.5	a-1	10	Ca^{2+}	97
比較例3	PAA	7.2	0.1	両面	NH_4^+	TMOS	1.5	a-1	10	(Na^+)	(63)

a-1: γ -グリジドキシプロピルトリメトキシシラン

(*) 化合物(A)と化合物(B)の合計に対する化合物(A)の割合[(化合物(A))/(化合物(A)+化合物(B))]

[0248] [表4]

例	溶液(S) 粘度増加率 (%)	酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)			レトリート処理後 酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	ヘイズの 3σ	表面外観	加熱後の 表面外観	剥離強度 [g/15mm]	落下破袋 強さ (回)	引張り強伸度	
		65%RH	85%RH	95%RH							強度 (MPa)	伸度 (%)
実施例14	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	0.63	AA	AA	570	120	140	210
実施例15	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	0.60	AA	B	630	130	130	180
実施例16	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	0.60	AA	A	550	110	130	220
実施例17	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	2.40	A	A	250	78	140	220
実施例18	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	0.30	AA	AA	560	125	120	190
実施例19	2	0.2>	0.2>	0.2>	0.2>	0.30	AA	AA	380	73	120	200
実施例20	2	0.2>	0.2>	0.2>	0.2>	0.30	AA	AA	360	81	110	200
実施例21	2	0.2>	0.2>	0.2>	0.2>	0.60	AA	B	570	52	120	220
実施例22	2	0.2>	0.2>	0.2>	0.2>	0.62	AA	AA	600	118	140	200
比較例3	2	84	87	89	87	0.59	AA	AA	590	110	140	190

[0249] <実施例23>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、その後、アンモニア水を加えてポリアクリル酸のカルボキシル基の1.5モル%を中和し、水溶液中の固形分濃度が10重量%であるポリアクリル酸水溶液を得た。

[0250] 次に、テトラメトキシシラン(TMOS)68.4重量部をメタノール79.8重量部に溶解し、続いて3-クロロプロピルトリメトキシシラン(チッソ株式会社製)11.4重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水189重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液657重量部に速やかに添加し、溶液(S23)を得た。

[0251] 一方、2液型のアンカーコート剤(三井武田ケミカル株式会社製:タケラック3210(商品名)およびタケネートA3072(商品名))を、延伸PETフィルム(OPET)上にコートし、乾燥させることによってアンカーコート層を有する基材(AC/OPET)を作製した。この基材のアンカーコート層上に、乾燥後の厚さが2 μ mになるようにバーコーターによって溶液(S23)をコートしたのち、80℃で5分間乾燥し、さらに、乾燥空気中において200℃で5分間熱処理を施した。このようにして、ガスバリア層(2 μ m)/AC/OPET(12 μ m)という構造を有する積層体(23)を得た。そのガスバリア層は、無色透明で外観が非常に良好であった。

[0252] 次に、濃度が10重量%となるように酢酸カルシウムを蒸留水に溶解し、この水溶液を80℃に保温した。そして、この水溶液(80℃;MI-1)に、積層体(23)を約5秒浸漬した。浸漬後、該積層体を取り出して、80℃に調整された蒸留水で該積層体の表面を洗浄し、その後、80℃で5秒間乾燥して、本発明の積層体(B-23)を得た。該積層体(B-23)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の69モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。このようにして得られた積層体(B-23)の酸素バリア性、ヘイズ、および無機成分含有率について、上述した方法で評価した。

[0253] さらに、延伸ナイロンフィルム(ユニチカ株式会社製、エンブレム(商品名)、厚さ15

μm 、以下ONyと略記することがある)、及びポリプロピレンフィルム(トーセロ株式会社製、RXC-18(商品名)、厚さ $50\mu\text{m}$ 、以下PPと略記することがある)上に、それぞれ2液型の接着剤(三井武田ケミカル株式会社製、A-385(商品名)およびA-50(商品名))をコートして乾燥したものを準備し、上記積層体(B-22;ガスバリア層/AC/OPET)とラミネートした。このようにして、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-23-1)を得た。該積層体を用い、レトルト処理後の中和度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の中和度は92モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0254] <実施例24>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、その後、アンモニア水を加えてポリアクリル酸のカルボキシル基の1.5モル%を中和し、水溶液中の固形分濃度が10重量%であるポリアクリル酸水溶液を得た。

[0255] 次に、テトラメトキシシラン68.4重量部をメタノール79.7重量部に溶解し、続いて3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(チッソ株式会社製)11.3重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 10°C で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水189重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液658重量部に速やかに添加し、溶液(S24)を得た。この溶液(S24)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。

[0256] 次に、溶液(S23)の代わりに溶液(S24)を用いることを除いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層($2\mu\text{m}$)/AC/OPET($12\mu\text{m}$)という構造を有する積層体(24)を作製した。積層体(24)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が非常に良好であった。

[0257] 次に、積層体(24)に対して、実施例23と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80°C に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、 80°C で5分間乾燥して本発明の積層体(B-24)を得た。積層体(B-24)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキ

シル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の86モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-24)の酸素バリア性、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0258] さらに、積層体(B-24)を用いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層/AC/O PET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-24-1)を作製した。該積層体について、レトルト処理後の中和度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の中和度は95モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0259] <実施例25>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、その後、アンモニア水を加えてポリアクリル酸のカルボキシル基の1.5モル%を中和し、水溶液中の固形分濃度が10重量%であるポリアクリル酸水溶液を得た。

[0260] 次に、テトラメトキシシラン68.4重量部をメタノール68.4重量部に溶解し、続いてN-(3-トリエトキシシリルプロピル)グルコンアミド(販売:チッソ株式会社)の50%エタノール溶液23.0重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水189重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液541重量部に速やかに添加し、溶液(S25)を得た。この溶液(S25)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。

[0261] 次に、溶液(S23)の代わりに溶液(S25)を用いることを除いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層(2 μm)/AC/OPET(12 μm)という構造を有する積層体(25)を作製した。積層体(25)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が非常に良好であった。

[0262] 次に、積層体(25)に対して、実施例23と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-25)を得た。積層体(B-25)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の50モ

ル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-25)の酸素バリア性、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0263] さらに、積層体(B-25)を用いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層/AC/O PET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-25-1)を作製した。該積層体について、レトルト処理後の中和度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の中和度は89モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0264] <実施例26>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、その後、アンモニア水を加えてポリアクリル酸のカルボキシル基の1.5モル%を中和し、水溶液中の固形分濃度が10重量%であるポリアクリル酸水溶液を得た。

[0265] 次に、テトラメトキシシラン60.8重量部をメタノール83.6重量部に溶解し、続いて3-クロロプロピルトリメトキシシラン22.9重量部を溶解した後、蒸留水5.20重量部と0.1Nの塩酸12.9重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水247重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液567重量部に速やかに添加し、溶液(S26)を得た。この溶液(S26)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。

[0266] 次に、溶液(S23)の代わりに溶液(S26)を用いることを除いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層(2 μm)/AC/OPET(12 μm)という構造を有する積層体(26)を作製した。積層体(26)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が非常に良好であった。

[0267] 次に、積層体(26)に対して、実施例23と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-26)を得た。積層体(B-26)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の55モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-26)の

酸素バリア性、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0268] さらに、積層体(B-26)を用いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層/AC/O PET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-26-1)を作製した。該積層体について、レトルト処理後の中和度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の中和度は74モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0269] <実施例27>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が10重量%のポリアクリル酸水溶液を得た。

[0270] 次に、テトラメトキシシラン68.4重量部をメタノール79.8重量部に溶解し、続いて3-クロロプロピルトリメトキシシラン11.4重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水189重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液657重量部に速やかに添加し、溶液(S27)を得た。この溶液(S27)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。

[0271] 次に、溶液(S23)の代わりに溶液(S27)を用いることを除いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層(2 μm)/AC/OPET(12 μm)という構造を有する積層体(27)を作製した。積層体(27)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が非常に良好であった。

[0272] 次に、積層体(27)に対して、実施例23と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-27)を得た。積層体(B-27)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の69モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-27)の酸素バリア性、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0273] さらに、積層体(B-27)を用いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層/AC/O

PET／接着剤／ONy／接着剤／PPという構造を有する積層体(B-27-1)を作製した。該積層体について、レトルト処理後の中和度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の中和度は91モル％であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0274] <実施例28>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が10重量％のポリアクリル酸水溶液を得た。

[0275] 次に、テトラメトキシシラン68.4重量部をメタノール79.7重量部に溶解し、続いて3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン11.3重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水189重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量％ポリアクリル酸水溶液658重量部に速やかに添加し、溶液(S28)を得た。この溶液(S28)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。

[0276] 次に、溶液(S23)の代わりに溶液(S28)を用いることを除いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層($2\mu\text{m}$)／AC／OPET($12\mu\text{m}$)という構造を有する積層体(28)を作製した。積層体(28)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が非常に良好であった。

[0277] 得られた積層体(28)に対して、実施例23と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-6)を得た。積層体(B-28)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の85モル％がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-28)の酸素バリア性、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0278] さらに、積層体(B-28)を用いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層／AC／OPET／接着剤／ONy／接着剤／PPという構造を有する積層体(B-28-1)を作製した。該積層体について、レトルト処理後の中和度、およびレトルト処理後の酸素透

過度を測定した。レトルト処理後の中和度は90モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0279] <実施例29>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が10重量%のポリアクリル酸水溶液を得た。

[0280] 次に、テトラメトキシシラン68.4重量部をメタノール82.0重量部に溶解し、続いてγ-グリンドキシプロピルトリメトキシシラン(チッソ株式会社製)13.6重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水185重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液634重量部に速やかに添加し、溶液(S29)を得た。この溶液(S29)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。

[0281] 次に、溶液(S23)の代わりに溶液(S29)を用いることを除いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層(2μm)/AC/OPET(12μm)という構造を有する積層体(29)を作製した。積層体(29)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

[0282] 次に、積層体(29)に対して、実施例23と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-29)を得た。積層体(B-29)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の63モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-29)の酸素バリア性、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0283] さらに、積層体(B-29)を用いて、実施例23と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-29-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後の中和度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の中和度は92モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

<実施例30>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、その後、アンモニア水を加えてポリアクリル酸のカルボキシル基の1.5モル%を中和し、水溶液中の固形分濃度が10重量%であるポリアクリル酸水溶液を得た。

- [0284] 次に、テトラメトキシシラン(TMOS)84.2重量部をメタノール90.8重量部に溶解し、続いて3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン6.60重量部を溶解した後、蒸留水5.93重量部と0.1Nの塩酸14.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水173重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液625重量部に速やかに添加し、溶液(S30)を得た。この溶液(S30)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。
- [0285] アンカーコート剤が異なることを除き、実施例14と同様の方法でガスバリア層(1 μ m)/AC(0.1 μ m)/OPET(12 μ m)/AC(0.1 μ m)/ガスバリア層(1 μ m)という構造を有する積層体(30)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。実施例30では、アンカーコート剤として、ポリオール系主剤と脂肪族イソシアネート系硬化剤とを用いる2液型のアンカーコート剤を適用した。主剤には三井武田ケミカル株式会社製のタケラックA626(商品名)を用い、硬化剤には三井武田ケミカル株式会社製のタケネートA50(商品名)を用いた。主剤と硬化剤と酢酸エチル(酢酸エチルに含まれる水分は520ppmであった)とを、主剤と硬化剤の重量比が4/3(主剤/硬化剤)となるように混合した。
- [0286] 次に、積層体(30)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-30)を得た。積層体(B-30)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の97モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-30)の酸素バリア性、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0287] さらに、積層体(B-30)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/AC/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-30-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は98モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0288] <実施例31>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、その後、アンモニア水を加えてポリアクリル酸のカルボキシル基の1.5モル%を中和し、水溶液中の固形分濃度が10重量%であるポリアクリル酸水溶液を得た。

[0289] 次に、テトラメトキシシラン(TMOS)84.2重量部をメタノール91.1重量部に溶解し、続いてγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン6.90重量部を溶解した後、蒸留水5.93重量部と0.1Nの塩酸14.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水176重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液622重量部に速やかに添加し、溶液(S31)を得た。この溶液(S31)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。

[0290] アンカーコート剤が異なることを除き、実施例14と同様の方法でガスバリア層($1\mu\text{m}$)/AC($0.1\mu\text{m}$)/OPET($12\mu\text{m}$)/AC($0.1\mu\text{m}$)/ガスバリア層($1\mu\text{m}$)という構造を有する積層体(31)を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。実施例31では、アンカーコート剤として、ポリオール系主剤と脂肪族イソシアネート系硬化剤とを用いる2液型のアンカーコート剤を適用した。主剤には三井武田ケミカル株式会社製のタケラックA626(商品名)を用い、硬化剤には三井武田ケミカル株式会社製のタケネートA50(商品名)を用いた。主剤と硬化剤と酢酸エチル(酢酸エチルに含まれる水分は520ppmであった)とを、主剤と硬化剤の重量比が4/3(主剤/硬化剤)となるように混合した。

[0291] 次に、積層体(31)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整さ

れた蒸留水で洗浄して除去し、その後80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-31)を得た。積層体(B-31)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の82モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-31)の酸素バリア性、表面外観、加熱による外観変化、引張り強伸度、ヘイズ、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

[0292] さらに、積層体(B-31)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/AC/ガスバリア層/接着剤/ONy/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-30-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、剥離強度、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は97モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

[0293] 以上の実施例の製造条件および評価結果を、表5および表6に示す。

[0294] [表5]

例	カルボン 酸含有 重合体	無機成分 含有率 [重量%]	1価イオン		化合物(B)		化合物(A・A')		多価金属イオン	
			イオン種	添加量 [モル%]	種類	種類	種類	添加量 [モル%](*)	イオン種	中和度
実施例23	PAA	30	NH ₄ ⁺	1.5	TMOS	a-1		10	Ca ²⁺	69
実施例24	PAA	30	NH ₄ ⁺	1.5	TMOS	a-2		10	Ca ²⁺	86
実施例25	PAA	30	NH ₄ ⁺	1.5	TMOS	a-3		10	Ca ²⁺	50
実施例26	PAA	30	NH ₄ ⁺	1.5	TMOS	a-1		20	Ca ²⁺	55
実施例27	PAA	30	—	—	TMOS	a-1		10	Ca ²⁺	69
実施例28	PAA	30	—	—	TMOS	a-2		10	Ca ²⁺	85
実施例29	PAA	30	—	—	TMOS	b-1		10	Ca ²⁺	63
実施例30	PAA	35	NH ₄ ⁺	1.5	TMOS	a-2		5	Ca ²⁺	97
実施例31	PAA	35	NH ₄ ⁺	1.5	TMOS	b-2		5	Ca ²⁺	82

a-1:3-クロロプロピルトリメトキシシラン

a-2:3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

a-3:N-(3-トリエトキシシリルプロピル)グルコンアミド

b-1:γ-グリジドキシプロピルトリメトキシシラン

b-2:γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン

(*)化合物(A or A')と化合物(B)の合計に対する化合物(A or A')の割合
[(化合物(A or A'))/(化合物(A or A') + 化合物(B))]

[0295] [表6]

例	溶液(S)の 安定性	ヘイズ (%)	酸素透過度($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	
			レトルト処理前	レトルト処理後
実施例23	4日	1.5	0.2	0.2>
実施例24	4日	1.8	0.3	0.2>
実施例25	4日	2.0	0.5	0.2>
実施例26	4日	1.2	0.5	0.2>
実施例27	7日以上	2.0	0.2	0.2>
実施例28	7日以上	2.4	0.3	0.2>
実施例29	7日以上	4.8	0.2	0.2>
実施例30	4日	2.2	0.2	0.2>
実施例31	4日	4.7	0.2	0.2>

[0296] 表6に示すように、実施例23～31の積層体(B-23)～(B-31)は、高湿度条件下でも高い酸素バリア性を示した。また、積層体(B-23)～(B-28)および(B-30)は、ヘイズ値も3%以下と小さく透明かつ表面外観が良好であった。

[0297] また、表6に示すように、実施例23～31の積層体(B-23-1)～(B-31-1)は、レトルト処理後も酸素バリア性が高かった。

[0298] また、表6に示すように、溶液(S23)～(S29)は、いずれも、2日経てもゲル化せず、コーティング性も良好であった。

[0299] 以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

産業上の利用可能性

[0300] 本発明は、ガスバリア性が要求される積層体およびその製造方法に適用できる。本発明のガスバリア性積層体は、特に、湿度にかかわらず高い酸素バリア性を示し、レトルト処理を施した後も高い酸素バリア性を示す。このため、本発明のガスバリア性積層体は、食品、医薬、医療器材、機械部品、衣料等の包装材料として有効に使用され、高湿度下におけるガスバリア性が要求されるような食品包装用途に特に有効に使用される。

請求の範囲

- [1] 基材と、前記基材の少なくとも一方の面に積層された層とを含むガスバリア性積層体であって、

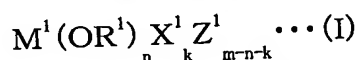
前記層は、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物(L)の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体の中和物とを含む組成物からなり、

前記少なくとも1つの官能基に含まれる-COO-基の少なくとも一部が2価以上の金属イオンで中和されていることを特徴とするガスバリア性積層体。

- [2] 前記少なくとも1つの官能基に含まれる-COO-基の10モル%以上が前記金属イオンによって中和されている請求項1に記載のガスバリア性積層体。

- [3] 前記少なくとも1つの官能基に含まれる-COO-基の0.1～10モル%が1価のイオンによって中和されている請求項1に記載のガスバリア性積層体。

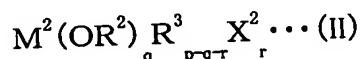
- [4] 前記化合物(L)が、以下の化学式(I)で示される少なくとも1種の化合物(A)を含む請求項1に記載のガスバリア性積層体。



[化学式(I)中、 M^1 はSi、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Ga、Y、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、LaまたはNdを表す。 R^1 はアルキル基を表す。 X^1 はハロゲン原子を表す。 Z^1 は、カルボキシル基との反応性を有する官能基で置換されたアルキル基を表す。 m は M^1 の原子価と等しい。 n は0～($m-1$)の整数を表す。 k は0～($m-1$)の整数を表す。 $1 \leq n+k \leq (m-1)$ である。]

- [5] 前記化学式(I)において、カルボキシル基との反応性を有する前記官能基が、エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載のガスバリア性積層体。

- [6] 前記化合物(L)が、前記化合物(A)と、以下の化学式(II)で示される少なくとも1種の化合物(B)とからなり、前記化合物(A)/前記化合物(B)のモル比が0.5/99.5～40/60の範囲である請求項4に記載のガスバリア性積層体。

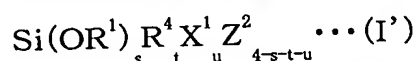


[化学式(II)中、 M^2 はSi、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Ga、Y、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、LaまたはNdを表す。 R^2 はアルキル基を表す。 R^3 はアルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルケニル基を表す。 X^2 はハロゲン原子を表す。 p は M^2 の原子価と等しい。 q は0～ p の整数を表す。 r は0～ p の整数を表す。 $1 \leq q + r \leq p$ である。]

[7] 前記化合物(L)の金属原子には、ハロゲン原子、メルカプト基、および水酸基から選ばれる少なくとも1つの特性基を有する有機基がさらに結合している請求項1に記載のガスバリア性積層体。

[8] 前記金属原子がケイ素原子である請求項7に記載のガスバリア性積層体。

[9] 前記化合物(L)が、以下の化学式(I')で示される少なくとも1種の化合物(A')を含む請求項7に記載のガスバリア性積層体。



[化学式(I')中、 R^1 および R^4 はそれぞれ独立にアルキル基を表す。 X^1 はハロゲン原子を表す。 Z^2 はハロゲン原子、メルカプト基および水酸基から選ばれる少なくとも1つの特性基を有する有機基を表す。 s は0～3の整数を表す。 t は0～2の整数を表す。 u は0～3の整数を表す。 $1 \leq s + u \leq 3$ である。 $1 \leq s + t + u \leq 3$ である。]

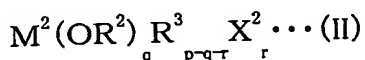
[10] 前記化合物(L)が、クロロメチルトリアルコキシシラン、クロロメチルトリクロロシラン、2-クロロエチルトリアルコキシシラン、2-クロロエチルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリアルコキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、メルカプトメチルトリアルコキシシラン、メルカプトメチルトリクロロシラン、2-メルカプトエチルトリアルコキシシラン、2-メルカプトエチルトリクロロシラン、3-メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、3-メルカプトプロピルトリクロロシラン、N-(3-トリアルコキシシリルプロピル)グルコンアミド、N-(3-トリアルコキシシリルプロピル)-4-ヒドロキシブチルアミド、から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む請求項7に記載のガスバリア性積層体。

[11] 20℃85%RH雰囲気における酸素透過速度が $1.0 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項7に記載のガスバリア性積層体。

[12] ヘイズ値が3%以下である請求項7に記載のガスバリア性積層体。

[13] 前記化合物(L)が、以下の化学式(II)で示される少なくとも1種の化合物(B)をさら

に含む請求項9に記載のガスバリア性積層体。



[化学式(II)中、 M^2 はSi、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Ga、Y、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、LaまたはNdを表す。 R^2 はアルキル基を表す。 R^3 はアルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルケニル基を表す。 X^2 はハロゲン原子を表す。 p は M^2 の原子価と等しい。 q は0〜 p の整数を表す。 r は0〜 p の整数を表す。 $1 \leq q + r \leq p$ である。]

- [14] 前記化合物(A')／前記化合物(B)のモル比が0.1／99.9〜40／60である請求項13に記載のガスバリア性積層体。
- [15] 前記組成物に含まれる無機成分の含有率が5〜50重量％である請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [16] 前記重合体が、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種の重合体である請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [17] 前記金属イオンが、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、バリウムイオンおよび亜鉛イオンから選ばれる少なくとも1つのイオンである請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [18] 前記組成物が、ポリアルコール類をさらに含有する請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [19] 前記中和物／前記ポリアルコール類の重量比が10／90〜99.5／0.5である請求項18に記載のガスバリア性積層体。
- [20] 前記基材と前記層との間に配置された接着層をさらに含む請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [21] 前記基材が紙層を含む請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [22] 請求項1に記載のガスバリア性積層体を用いた包装体。
- [23] 前記ガスバリア性積層体に含まれる基材が紙層を含む請求項22に記載の包装体。
- [24] ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物(L)の加水分解縮合物と、カルボキシル基

およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体とを含む組成物からなる層を基材上に形成する第1の工程と、

前記層を、2価以上の金属イオンを含む溶液に接触させる第2の工程とを含むことを特徴とするガスバリア性積層体の製造方法。

[25] 前記化合物(L)の金属原子には、ハロゲン原子、メルカプト基、および水酸基から選ばれる少なくとも1つの特性基を有する有機基がさらに結合している請求項24に記載の製造方法。

[26] 前記第2の工程において、前記少なくとも1つの官能基に含まれる—COO—基の10モル%以上を前記2価以上の金属イオンで中和する請求項24に記載の製造方法。

[27] 前記化合物(L)、前記化合物(L)の部分加水分解物、前記化合物(L)の完全加水分解物、前記化合物(L)の部分加水分解縮合物および前記化合物(L)の完全加水分解物の一部が縮合したものから選ばれる少なくとも1つの金属元素含有化合物と前記重合体とを含む溶液(S)を調製する工程と、前記溶液(S)を前記基材に塗工して乾燥させることによって前記層を形成する工程とを含む請求項24に記載の製造方法。

[28] 前記第1の工程は、前記加水分解縮合物を形成する工程と、前記加水分解縮合物と前記重合体とを含む溶液(S)を調製する工程と、前記溶液(S)を前記基材に塗工して乾燥させることによって前記層を形成する工程とを含む請求項24に記載の製造方法。

[29] 前記溶液(S)中の前記重合体において、前記少なくとも1つの官能基に含まれる—COO—基の0.1～10モル%が1価のイオンによって中和されている請求項24に記載の製造方法。

[30] 前記第1の工程ののちであって前記第2の工程の前および／または後に、前記層を120～240℃の温度で熱処理する工程をさらに含む請求項24に記載の製造方法。

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/30, C08J7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00, C08J7/00-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-314563 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), (Family: none)	1-30
A	JP 2003-191364 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 08 July, 2003 (08.07.03), (Family: none)	1-30
A	JP 2002-138109 A (Kuraray Co., Ltd.), 14 May, 2002 (14.05.02), & EP 1176155 A1 & US 2002/55579 A	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 March, 2005 (22.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B27/30 C08J7/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B1/00-35/00 C08J7/00-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2004-314563 A (凸版印刷株式会社) 200 4. 11. 11 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2003-191364 A (凸版印刷株式会社) 200 3. 07. 08 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2002-138109 A (株式会社クラレ) 2002. 05. 14 & EP 1176155 A1 & US 200 2/55579 A	1-30

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4S

9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3430